

(19) RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

(11) Nº de publication :
(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

2 877 347

(21) Nº d'enregistrement national : 05 10606

(51) Int Cl⁸ : C 08 F 10/06 (2006.01), C 08 F 8/46, C 08 L 23/14,
C 09 J 123/14

(12)

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

(22) Date de dépôt : 18.10.05.

(30) Priorité : 28.10.04 US 60622964.

(71) Demandeur(s) : EXXONMOBIL CHEMICAL PATENTS INC — US.

(43) Date de mise à la disposition du public de la demande : 05.05.06 Bulletin 06/18.

(56) Liste des documents cités dans le rapport de recherche préliminaire : Ce dernier n'a pas été établi à la date de publication de la demande.

(60) Références à d'autres documents nationaux apparentés :

(72) Inventeur(s) : BRANT PATRICK, TSE MUN FU, GONG CAIGUI, JIANG PEIJUN et WAKABAYASHI HIDEAKI.

(73) Titulaire(s) :

(74) Mandataire(s) : SANTARELLI.

(54) POLYOLEFINES RICHES EN STRUCTURE SYNDIOTACTIQUE ET PROCEDE POUR LEUR PRODUCTION.

(57) L'invention concerne un polymère comprenant une polyoléfine riche en structure syndiotactique amorphe, comprenant plus d'environ 50 % en poids d'alpha-oléfines en C₃ à C₄₀ et environ 50 % à moins d'environ 80 % de dyades r sur la base du nombre total de dyades r et m présentes dans le polymère, avec une chaleur de fusion égale ou inférieure à 10 J/g et une teneur en cendre égale ou inférieure à 1 % en poids.

Une polyoléfine riche en structure syndiotactique amorphe fonctionnalisée et des procédés de production du polymère sont décrits également.

Application: utilisation du polymère pour produire divers articles et produits et diverses compositions ayant des propriétés améliorées.

FR 2 877 347 - A1



La présente demande revendique le bénéfice de la demande provisoire N° 60/622 964 déposée le 28 octobre 2004. La présente demande est également une continuation en partie de la demande de brevet des Etats-Unis d'Amérique 5 N° 10/825 348 déposée le 15 avril 2004.

La présente invention concerne un polymère, une composition polymère, une composition adhésive et/ou un additif d'adhérence, et un procédé pour leur préparation, comprenant une polyoléfine riche en structure 10 syndiotactique amorphe et/ou une polyoléfine riche en structure syndiotactique amorphe fonctionnalisée. En particulier, le polymère comprend un polypropylène riche en structure syndiotactique amorphe, et/ou un polypropylène riche en structure syndiotactique amorphe maléaté, qui 15 peuvent être présents en association avec un ou plusieurs additifs.

Des polymères à base d'oléfines (polyoléfines) sont couramment utilisés dans diverses applications en raison de leurs propriétés d'inertie chimique, de densité 20 basse et de faible coût. Les applications courantes comprennent celles en rapport avec les adhésifs, les couches d'étanchéité, les films, les fibres, les articles, les stratifiés et leurs associations.

Des polyoléfines peuvent être mises sous forme de 25 divers films, qui peuvent être stratifiés à, appliqués sous forme de revêtement sur, ou co-extrudés avec, divers substrats. Le film et le substrat peuvent être combinés avec d'autres matières pour former une structure ayant une pluralité de couches, chaque couche ayant un but 30 spécifique. Les stratifiés d'emballage, par exemple, peuvent comprendre une pluralité de couches, telles qu'une couche centrale rigide de configuration constituée de papier ou de carton, une couche extérieure étanche aux liquides, une barrière à l'oxygène gazeux telle qu'une 35 couche intermédiaire constituée d'une feuille d'aluminium

et/ou d'autres couches en fonction des nécessités d'application.

Pour parvenir à une adhérence efficace, il doit être préférable de parvenir à une bonne résistance de liaison ou d'intégrité intime entre les couches pour la plupart des applications. Cependant, des polymères à base d'oléfines relativement non polaires n'adhèrent normalement pas bien aux substrats qui sont plus polaires qu'eux.

Ainsi, il existe la nécessité d'un adhésif qui se lie intimement à la fois aux substrats polaires et aux substrats non polaires, de préférence d'un adhésif qui présente une longévité supérieure de résistance de liaison dans diverses conditions de température et en présence de produits agressifs.

En outre, pour jouer le rôle de couche d'adhérence ou d'un autre adhésif, il peut être nécessaire qu'une composition adhésive présente une adhérence entre divers substrats polaires et substrats non polaires sur une plage de températures « relativement basses » d'environ - 20°C à environ 10°C. Cependant, les polyoléfines sont habituellement dépourvues de caractéristiques d'adhérence sur cette plage de températures relativement basses. En outre, il peut être nécessaire qu'une composition adhésive soit soluble dans divers solvants pour faciliter l'application de l'adhésif au substrat. Cependant, la plupart des polyoléfines qui présentent des caractéristiques d'adhérence ont un degré de cristallinité qui empêche leur solubilisation dans les solvants hydrocarbonés classiques. En conséquence, des activateurs d'adhérence peuvent être utilisés avec diverses compositions adhésives pour améliorer des aspects de liaison d'adhérence et d'autres propriétés d'un adhésif.

Par exemple, le brevet des Etats-Unis d'Amérique N° 6 656 385 au nom de Wang et al. (Wang) concerne un adhésif thermofusible comprenant environ 15 à environ 70 % de polypropylène syndiotactique et une poly(alpha-oléfine)

amorphe avec un agent d'adhésivité, éventuellement un plastifiant et/ou un stabilisant. Wang définit le polypropylène syndiotactique en tant qu'un polypropylène comprenant plus de 70 % de dyades r. Pour cette raison, 5 Wang ne décrit pas un polypropylène syndiotactique qui est essentiellement soluble dans les solvants hydrocarbonés.

Le brevet des Etats-Unis d'Amérique N° 4 822 688 au nom de Nogues concerne une composition adhésive comprenant un polypropylène modifié par greffage avec un 10 anhydride d'acide qui est en outre amené à réagir avec un composé portant au moins deux groupes tels qu'un polyol ou une polyamine. Bien que Nogues décrive des polyoléfines fonctionnalisées, la référence ne décrit pas des activateurs d'adhérence du type polyoléfine riche en 15 structure syntiotactique amorphe fonctionnalisée qui améliorent l'adhérence, la solubilité et l'aptitude au traitement.

De nombreuses références concernent des compositions comprenant du polypropylène syndiotactique 20 comme activateur d'adhérence. Des exemples comprennent la demande de brevet japonais N° 01-152 448, le brevet japonais N° JP 2 824 082 et les brevets des Etats-Unis d'Amérique N° 5 476 914, 6 184 326 et 6 245 870 qui concernent des catalyseurs au vanadium permettant de 25 produire des compositions comprenant du polypropylène syndiotactique qui comprend plus de 80 % de dyades r. Cependant, la cristallinité du polypropylène riche en structure syndiotactique suivant ces références empêche cette matière d'être soluble dans les solvants 30 hydrocarbonés, ce qui limite l'utilisation de cette matière. En outre, ces références concernent une propagation spécifique syndiotactique dans des conditions de « contrôle de sites catalytiques », avec pour résultat des segments « rmmr » présent dans le polymère produit. 35 Cela s'oppose au « contrôle d'extrémité de chaîne » de la présente invention, dans lequel des segments « rrmmr » sont

produits et pratiquement aucun segment « rmmr » n'est produit.

Les brevets des Etats-Unis d'Amérique N° 5 326 824, 5 373 059, 5 374 685 et le brevet japonais 5 N° JP 3 025 553 concernent des compositions comprenant du polypropylène syndiotactique fonctionnalisé. Cependant, le polypropylène syndiotactique fonctionnalisé décrit dans ces références a une cristallinité supérieure à environ 50 % (par exemple [rrrr] > 50 %, plus avantageusement 10 [rrrr] > 70 %) et, ainsi, les polymères produits de cette manière ne sont pas solubles dans les solvants organiques.

La référence japonaise JP 2 837 246 concerne un polypropylène syndiotactique ayant [rrrr] > 80 %, une viscosité intrinsèque d'environ 0,01 à 10 dl/g, un rapport 15 Mw/Mn de 1,5 à environ 20, une température de fusion Tm d'environ 130 à 170°C, et une valeur de t_{1/2} de 2 minutes. Les polymères produits suivant le document JP 2 837 246 sont ainsi cristallisés, ont une température de fusion et ne sont pas solubles dans les solvants organiques.

20 En outre, le polypropylène syndiotactique produit en utilisant des catalyseurs à base de vanadium a pour résultat des matières ayant une teneur en cendre, lors de la détermination de la manière décrite dans le présent mémoire, supérieure à environ 1 % en poids, en raison de la 25 présence de matières résiduelles provenant du catalyseur.

En conséquence, il persiste un besoin de polymères, et de compositions polymères, comprenant une polyoléfine riche en structure syndiotactique et/ou une polyoléfine riche en structure syndiotactique 30 fonctionnalisée, qui est essentiellement soluble dans divers solvants hydrocarbonés à température ambiante, ayant de préférence une teneur en cendre inférieur à 1 % en poids. Pour cette raison, il persiste un besoin de polyoléfines riches en structure syndiotactique à une 35 faible cristallinité, par exemple [rrrr] < 50 %, avec des polyoléfines riches en structure syndiotactique

fonctionnalisées qui ne possèdent pas une température de fusion définie et/ou ayant une chaleur de fusion inférieure à environ 10 J/g.

Dans un aspect de la présente invention, un polymère comprend une polyoléfine riche en structure syndiotactique amorphe comprenant plus d'environ 50 % en poids d'alpha-oléfines en C₃ à C₄₀ et comprenant environ 50 % à moins d'environ 80 % de dyades r, sur la base du nombre total de dyades r et m présentes dans le polymère, ayant une chaleur de fusion égale ou inférieure à 10 J/g suivant le mode opératoire décrit dans la norme ASTM E 794-85 ; et une teneur en cendre égale ou inférieure à 1 % en poids.

Dans un autre aspect de la présente invention, un mélange polymère comprend une polyoléfine riche en structure syndiotactique amorphe comprenant plus d'environ 50 % en poids d'alpha-oléfines en C₃ à C₄₀, environ 50 % à moins d'environ 80 % de dyades r, sur la base du nombre total de dyades r et m présentes dans le polymère, une chaleur de fusion égale ou inférieure à 10 J/g suivant le mode opératoire décrit dans la norme ASTM E 794-85 et une teneur en cendre égale ou inférieur à 1 % en poids ; et au moins un additif comprenant un polymère en C₂ à C₄₀, un copolymère en C₂ à C₄₀, un élastomère, un copolymère statistique, un copolymère résistant aux chocs, un polymère fluxionnel, un agent d'adhésivité, un agent de réticulation, un antioxydant, un agent neutralisant, un agent de nucléation, une charge, un activateur d'adhérence, une huile, un plastifiant, une cire, un polymère d'ester, une composition à ténacité accrue par du caoutchouc, un polymère recyclé, un agent bloquant, un agent anti-bloquant, un pigment, un colorant, un adjuvant de traitement, un stabilisant UV, un lubrifiant, un adjuvant, un agent tensioactif, un mélange-maître colorant, un agent améliorant l'écoulement, un adjuvant de cristallisation, ou une de leurs associations.

Dans un aspect supplémentaire de la présente invention, un polymère comprend une polyoléfine riche en structure syndiotactique amorphe qui a été fonctionnalisée avec un groupe fonctionnel ; dans lequel, avant 5 fonctionnalisation, la polyoléfine riche en structure syndiotactique amorphe comprend plus d'environ 50 % en poids d'alpha-oléfines en C₃ à C₄₀, environ 50 % à moins d'environ 80 % de dyades r, sur la base du nombre total de dyades r et m présentes dans le polymère, ayant une chaleur 10 de fusion égale ou inférieure à 10 J/g suivant le mode opératoire décrit dans la norme ASTM E 794-85 ; et une teneur en cendre égale ou inférieure à 1 % en poids.

Dans un aspect supplémentaire de la présente invention, un mélange polymère comprend une polyoléfine 15 riche en structure syndiotactique amorphe qui a été fonctionnalisée avec un groupe fonctionnel ; dans lequel, avant fonctionnalisation, la polyoléfine riche en structure syndiotactique amorphe comprend plus d'environ 50 % en poids d'alpha-oléfines en C₃ à C₄₀, environ 50 % à moins 20 d'environ 80 % de dyades r, sur la base du nombre total de dyades r et m présentes dans le polymère, ayant une chaleur de fusion égale ou inférieure à 10 J/g suivant le mode opératoire décrit dans la norme ASTM E 794-85 et une teneur 25 en cendre égale ou inférieure à 1 % en poids ; et comprenant au moins un additif comprenant un polymère en C₂ à C₄₀, un copolymère en C₂ à C₄₀, un élastomère, un copolymère statistique, un copolymère résistant au choc, un polymère fluxionnel, un agent d'adhésivité, un agent de réticulation, un antioxydant, un agent neutralisant, un 30 agent de nucléation, une charge, un activateur d'adhérence, une huile, un plastifiant, une cire, un polymère d'ester, une composition à ténacité accrue par du caoutchouc, un polymère recyclé, un agent bloquant, un agent anti-bloquant, un pigment, un colorant, un adjuvant de 35 traitement, un stabilisant UV, un lubrifiant, un adjuvant, un agent tensioactif, un mélange-maître colorant, un agent

améliorant l'écoulement, un adjuvant de cristallisation, ou une de leurs associations.

Un autre aspect de la présente invention, consiste en le produit de contact d'une polyoléfine riche 5 en structure syndiotactique amorphe, d'un groupe fonctionnel et d'un catalyseur de fonctionnalisation, dans lequel la polyoléfine riche en structure syndiotactique amorphe comprend plus d'environ 50 % en poids d'alpha-oléfines en C₃ à C₄₀, environ 50 % à moins d'environ 80 % de 10 dyades r, sur la base du nombre total de dyades r et m présentes dans le polymère, ayant une chaleur de fusion égale ou inférieure à 10 J/g suivant le mode opératoire décrit dans la norme ASTM E 794-85, et une teneur en cendre égale ou inférieure à 1 % en poids.

15 Dans un autre aspect de la présente invention, un polymère comprend un polypropylène riche en structure syndiotactique amorphe fonctionnalisé avec de l'anhydride maléique, dans lequel le propylène fonctionnalisé comprend environ 50 % à moins d'environ 80 % de dyades r, sur la 20 base du nombre total de dyades r et m présentes dans le polymère, ayant une chaleur de fusion égale ou inférieure à 10 J/g suivant le mode opératoire décrit dans la norme ASTM E 794-85 et une teneur en cendre égale ou inférieure à 1 %.

Dans un aspect supplémentaire de la présente 25 invention, un mélange polymère comprend un polypropylène riche en structure syndiotactique amorphe fonctionnalisé avec de l'anhydrique maléique et au moins un additif, dans lequel le polypropylène fonctionnalisé comprend environ 50 % à moins d'environ 80 % de dyades r, sur la base du 30 nombre total de dyades r et m présentes dans le polymère, possède une chaleur de fusion égale ou inférieure à 10 J/g suivant le mode opératoire décrit dans la norme ASTM E 794-85 et une teneur en cendre égale ou inférieure à 1 % en poids, l'additif étant choisi dans le groupe consistant en 35 un polymère en C₂ à C₄₀, un élastomère, un copolymère statistique, un copolymère résistant au choc, un polymère

fluxionnel, un agent d'adhésivité, un agent de réticulation, un antioxydant, un agent neutralisant, un agent de nucléation, une charge, un activateur d'adhérence, une huile, un plastifiant, une cire, un polymère d'ester, 5 un agent bloquant, un agent anti-bloquant, un pigment, un colorant, un adjuvant de traitement, un stabilisant UV, un lubrifiant, un adjuvant, un agent tensioactif, un mélange-maître colorant, un agent améliorant l'écoulement, un adjuvant de cristallisation, ou une de leurs associations.

10 Dans un autre aspect de la présente invention, une composition adhésive comprend une polyoléfine riche en structure syndiotactique amorphe, une polyoléfine riche en structure syndiotactique amorphe qui a été fonctionnalisée avec un groupe fonctionnel, ou une de leurs associations, 15 composition dans laquelle la polyoléfine riche en structure syndiotactique amorphe comprend plus d'environ 50 % en poids d'alpha-oléfine en C₃ à C₄₀, environ 50 % à moins d'environ 80 % de dyades r, sur la base du nombre total de dyades r et m présentes dans le polymère, avec une chaleur 20 de fusion égale ou inférieure à 10 J/g suivant le mode opératoire décrit dans la norme ASTM E 794-85, et une teneur en cendre égale ou inférieure à 1 % en poids, et dans laquelle le groupe fonctionnel, lorsqu'il est présent, comprend un composé ayant une moyenne en poids du poids 25 moléculaire égale ou inférieure à 1000, et une double liaison carbone-carbone, une triple liaison carbone-carbone et/ou un hétéroatome ; la composition adhésive ayant une résistance à l'arrachement avec le polypropylène isotactique supérieure à environ 3,5 lb/in et une 30 résistance à l'arrachement avec un film de polyester supérieure à environ 0,5 lb/in, la résistance à l'arrachement étant mesurée suivant la norme ASTM D-1876 modifiée pour l'utilisation d'un échantillon de 1,27 cm de largeur et une vitesse de séparation de 5,08 cm par minute.

35 Dans un aspect supplémentaire de la présente invention, un polymère comprend une polyoléfine riche en

structure syndiotactique amorphe qui a été fonctionnalisée avec un groupe fonctionnel ; polymère dans lequel la polyoléfine riche en structure syndiotactique amorphe fonctionnalisée comprend plus d'environ 50 % en poids 5 d'alpha-oléfines en C₃ à C₄₀, environ 50 % à moins d'environ 80 % de dyades r, sur la base du nombre total de dyades r et m présentes dans le polymère, ayant une chaleur de fusion égale ou inférieure à 10 J/g suivant le mode opératoire décrit dans la norme ASTM E 794-85.

10 Dans un autre aspect de la présente invention, un procédé pour la préparation d'une matière polymère comprend les étapes consistant à mélanger en masse fondues une polyoléfine riche en structure syndiotactique amorphe et au moins un additif dans des conditions de fort cisaillement 15 pour produire un concentré contenant 10 à 90 % en poids de la polyoléfine, puis à mélanger le concentré avec au moins une matière supplémentaire pour former un produit final, dans lequel la polyoléfine riche en structure syndiotactique amorphe comprend plus d'environ 50 % en 20 poids d'alpha-oléfines en C₃ à C₄₀, environ 50 % à moins d'environ 80 % de dyades r, sur la base du nombre total de dyades r et m présentes dans la polyoléfine, ayant une chaleur de fusion égale ou inférieure à 10 J/g suivant le mode opératoire décrit dans la norme ASTM E 794-85 et une 25 teneur en cendre égale ou inférieure à 1 % en poids.

Dans un autre aspect de la présente invention, un procédé pour produire une polyoléfine riche en structure syndiotactique amorphe fonctionnalisée comprend les étapes consistant :

30 A. à introduire un monomère oléfinique, un catalyseur à base de métallocène et un activateur dans un réacteur dans un solvant aliphatique ;

B. à soumettre à une polymérisation catalytique en solution ledit monomère oléfinique dans ledit réacteur pour 35 produire une polyoléfine riche en structure syndiotactique amorphe ;

C. à entraîner le monomère pour éliminer le monomère oléfinique n'ayant pas réagi ;

D. à effectuer une fonctionnalisation à base de solvant, comprenant l'association de ladite polyoléfine riche en structure syndiotactique amorphe avec un groupe fonctionnel et avec un initiateur radicalaire dans ledit solvant aliphatique, à une température et pendant une période de temps suffisantes pour produire ladite polyoléfine riche en structure syndiotactique amorphe fonctionnalisée ; et facultativement

E. à éliminer ledit solvant aliphatique, procédé dans lequel la polyoléfine riche en structure syndiotactique amorphe comprend plus d'environ 50 % en poids d'alpha-oléfines en C₃ à C₄₀, environ 50 % à moins d'environ 80 % de dyades r, sur la base du nombre total de dyades r et m présentes dans la polyoléfine, et a une chaleur de fusion égale ou inférieure à 10 J/g suivant le mode opératoire décrit dans la norme ASTM E 794-85 et une teneur en cendre égale ou inférieur à 1 % en poids.

20 Dans un autre aspect de la présente invention, un procédé pour la production d'une polyoléfine riche en structure syndiotactique amorphe fonctionnalisée comprend les étapes consistant :

A. à introduire une masse fondues comprenant une polyoléfine riche en structure syndiotactique amorphe, un groupe fonctionnel et un initiateur radicalaire dans un dispositif de mélange ;

B. à mettre en contact ladite masse fondues dans ledit dispositif de mélange à une température et pendant une période de temps suffisantes pour produire ladite polyoléfine riche en structure syndiotactique amorphe fonctionnalisée, ladite polyoléfine riche en structure syndiotactique amorphe comprenant plus d'environ 50 % en poids d'alpha-oléfine en C₃ à C₄₀, environ 50 % à moins d'environ 80 % de dyades r, sur la base du nombre total de dyades r et m présentes dans la polyoléfine, et ayant une

chaleur de fusion égale ou inférieure à 10 J/g suivant le mode opératoire décrit dans la norme ASTM E 794-85 et une teneur en cendre égale ou inférieure à 1 % en poids.

Des mélanges des polymères précités, avec divers articles comprenant les polymères précités, sont également décrits.

Définitions

Aux fins de la présente invention et des revendications annexées, et pour des raisons de facilité de référence dans le présent mémoire, lorsqu'un polymère et/ou un oligomère est mentionné en tant qu'incluant, contenant, comprenant, etc., une oléfine, l'oléfine présente dans le polymère et/ou l'oligomère est la forme polymérisée de l'oléfine. Pour des raisons de facilité de référence, un polymère polyoléfinique amorphe est désigné par l'abréviation aPP, un polymère polyoléfinique riche en structure isotactique est désigné par l'abréviation irPP, un polymère polyoléfinique riche en structure syndiotactique est désigné par l'abréviation srPP, un polymère polyoléfinique riche en structure syndiotactique amorphe est désigné par l'abréviation a-srPP, un polymère polyoléfinique semi-cristallin est désigné par l'abréviation scPP et « X-g-FG » indique que le constituant X est greffé (-g-) avec un groupe fonctionnel « FG ».

Aux fins du présent mémoire, le terme « oligomère » désigne des compositions comprenant 2 à 40 motifs monomères et le terme « polymère » désigne des compositions ayant 41 ou plus de 41 motifs monomères. L'expression « motif monomère » désigne un motif d'un oligomère ou polymère qui correspondait initialement au(x) monomère(s) utilisé(s) dans la réaction d'oligomérisation ou de polymérisation. Par exemple, le motif monomère du polyéthylène est l'éthylène. Pour des raisons de simplicité, lorsque des polymères sont mentionnés, la référence peut s'appliquer également à des oligomères, sauf spécification contraire. En conséquence, les termes

« polymère » et « oligomère » peuvent être mentionnés de manière interchangeable dans le présent mémoire, sauf spécification contraire. En outre, sauf indication contraire, le terme « polymère » peut désigner à la fois des homopolymères (c'est-à-dire un polymère comprenant essentiellement un monomère) et/ou un copolymère (c'est-à-dire un polymère comprenant plus d'un monomère).

L'expression « polymère fonctionnalisé » signifie que le polymère et/ou l'oligomère est mis en contact avec un groupe fonctionnel, éventuellement un catalyseur, de la chaleur, un initiateur ou une source de radicaux libres pour amener la totalité ou une partie du groupe fonctionnel à subir une incorporation, un greffage, une liaison ou une fixation physique et/ou une fixation chimique au polymère.

En outre, l'expression « constituant fonctionnalisé » est destiné également à désigner un polymère polymérisé directement à partir de monomères (ou en utilisant un initiateur ayant un groupe fonctionnel) lorsque le polymère possède un groupe fonctionnel à une extrémité de chaîne.

L'expression « oligomère fonctionnalisé » est destinée à indiquer que l'oligomère est mis en contact avec un groupe fonctionnel, et éventuellement un catalyseur, de la chaleur, un initiateur ou une source de radicaux libres, pour amener la totalité ou une partie du groupe fonctionnel à être incorporée, greffée, liée, fixée physiquement et/ou fixée chimiquement à l'oligomère. En outre, l'expression « oligomère fonctionnalisé » est destinée également à désigner un oligomère oligomérisé directement à partir de monomères (ou en utilisant un initiateur ayant un groupe fonctionnel) lorsque l'oligomère possède un groupe fonctionnel à une extrémité de chaîne.

L'expression « groupe fonctionnel » désigne n'importe quel composé ayant une moyenne en poids du poids moléculaire égale ou inférieure à 1000 et une double liaison carbone-carbone, une triple liaison carbone-carbone et/ou un hétéroatome. De préférence, le groupe fonctionnel

comprend un hétéroatome, l'hétéroatome étant un atome de B, N, O, Si, P, F, Cl, Br, I, S, ou une de leurs associations.

De préférence, le groupe fonctionnel est un composé contenant un hétéroatome et une insaturation, tel que l'anhydride maléique. Les groupes fonctionnels préférés comprennent des acides organiques, des amides organiques, des amines organiques, des esters organiques, des anhydrides organiques, des alcools organiques, des halogénures d'acides organiques (tels que des chlorures d'acides, des bromures d'acides, etc.), des peroxydes organiques, et leurs sels.

Tacticité des polyoléfines

Les polymères et oligomères oléfiniques (« polyoléfines » ou « polymères polyoléfiniques »), en général, et en particulier les polymères poly-alpha-oléfiniques comprenant du propylène ou d'autres monomères alpha-oléfiniques en C₃ ou plus de C₃, comprennent des groupes hydrocarbyle qui sont appendus à la chaîne du squelette du polymère. Les groupes hydrocarbyle appendus peuvent être disposés sous différentes configurations stéréochimiques déterminées par rapport à la chaîne du squelette du polymère. Ces dispositions comprennent une configuration atactique, une configuration isotactique et/ou une configuration syndiotactique.

Le degré et le type de tacticité d'un polymère polyoléfinique peuvent déterminer les propriétés physiques d'une composition comprenant un tel polymère. D'autres facteurs déterminant une telle composition peuvent comprendre le type et la concentration relative des monomères, des comonomères, des oligomères, la moyenne en poids du poids moléculaire (M_w) du ou des polymère(s) présent(s), la distribution des poids moléculaires (DPM) du ou des polymère(s) présent(s), la cristallinité du ou des polymère(s), etc.

La tacticité peut être en rapport avec le degré de cristallinité que peut présenter un polymère oléfinique,

en particulier un polymère poly-alpha-oléfinique. De la manière utilisée dans le présent mémoire, la tacticité d'un polymère représente la régularité stérochimique des groupes hydrocarbyle, qui sont appendus au squelette de la molécule 5 du polymère (c'est-à-dire la tacticité du polymère).

Quatre types de tacticité ont été décrits dans le cas des poly-alpha-oléfines : atactique, isotactique normal, stéréobloc isotactique et syndiotactique. Bien que toutes ces configuration de tacticité aient été démontrées 10 principalement dans le cas du polypropylène, en théorie chacune est également possible pour des polymères constitués d'une ou plusieurs alpha-oléfines en C₃ ou plus de C₃, oléfines cycliques et/ou oléfines internes.

Les polyoléfines atactiques sont celles dans 15 lesquelles les groupes hydrocarbyle appendus au squelette de la molécule du polymère n'acquièrent aucun ordre régulier par référence au squelette. Cette structure statistique, ou atactique, est représentée par un squelette polymère d'atomes de carbone de groupes méthylène et 20 méthine alternés, avec des ramifications orientées de manière aléatoire comme substituants sur les atomes de carbone des groupes méthine. Les atomes de carbone de groupes méthine ont de manière aléatoire des configurations R et S, en créant des paires adjacentes ayant la même 25 configuration (une dyade « méso » ou « m ») ou ayant une configuration dissemblable (une dyade « racémique » ou « r »). La forme atactique d'un polymère contient des fractions approximativement égales de dyades méso et racémiques. De manière importante, les poly-alpha-oléfines 30 atactiques, en particulier le polypropylène atactique, peuvent être caractérisées par la solubilité dans les solvants aliphatiques et solvants aromatiques à température ambiante. Puisque les polymère atactiques ne présentent aucun ordre régulier ou aucune configuration régulière des 35 motifs répétés dans la chaîne du polymère, ces polymères atactiques peuvent être désignés sous le nom de matières

amorphes. Comme matière amorphe, les polymères atactiques tendent à être dépourvus de structure de réseau moléculaire et peuvent avoir des points de fusion mal définis. En conséquence, les poly-alpha-oléfines atactiques sont 5 amorphes, n'ayant habituellement aucun point de fusion mesurable, et présentent ainsi une cristallinité faible sinon nulle.

Les polyoléfines isotactiques sont caractérisées par la présence de groupes hydrocarbyle appendus ordonnés 10 dans l'espace du même côté du plan de la chaîne du squelette du polymère. En utilisant le polypropylène isotactique à titre d'exemple, la structure isotactique est décrite habituellement par la présence des groupes méthyle appendus fixés aux atomes de carbone ternaires de motifs 15 monomères successifs du même côté d'un plan hypothétique passant à travers la chaîne du squelette carboné du polymère ; par exemple, les groupes méthyle sont tous situés au-dessus ou au-dessous du plan de la manière représentée ci-dessous :



20 Le degré de régularité isotactique peut être mesuré par des techniques de RMN. La nomenclature de RMN de Bovey pour une pentade isotactique est ...mmmm... chaque « m » représentant une dyade « méso » ou des groupes méthyle 25 successifs du même côté dans le plan.

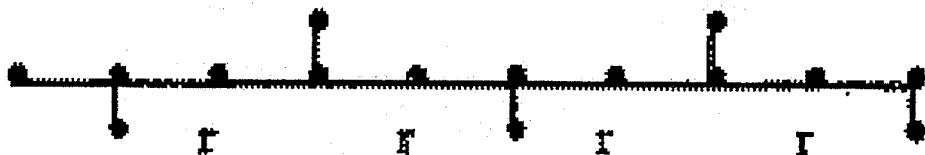
Dans une poly-alpha-oléfine isotactique, tous les motifs monomères ont la même configuration stéréochimique, à l'exception d'erreurs statistiques apparaissant le long du polymère. Ces erreurs statistiques apparaissent presque 30 toujours sous forme d'inversions isolées de configuration qui peuvent être corrigées dans l'insertion de monomères alpha-oléfiniques la plus proche pour rétablir la configuration R ou S initiale de la chaîne du polymère en propagation. Des insertions uniques de configuration

inversée donnent des triades rr, ce qui différencie cette structure isotactique dans son spectre de RMN de la forme de stéréobloc isotactique représentée ci-dessous :



5 Cette forme de stéréobloc isotactique d'une polyoléfine peut résulter de mécanismes d' « échange de chiralité de site » et/ou de « contrôle d'extrémité de chaîne » au cours de la formation d'un polymère poly-alpha-oléfinique à stéréobloc isotactique. L'écart ou l'inversion
10 de la régularité de la structure des chaînes diminue le degré d'isotacticité, en conséquence, la cristallinité que peut présenter le polymère.

Les poly-alpha-oléfines syndiotactiques sont celles dans lesquelles les groupes hydrocarbyle appendus au
15 squelette moléculaire du polymère alternent de manière séquentielle dans l'ordre d'une face ou d'un plan à la face opposée ou au plan opposé par rapport au squelette du polymère, de la manière représentée ci-dessous :



20 Dans la nomenclature de RMN, cette pentade est décrite par ...rrrr... où chaque r représente une dyade « racémique », c'est-à-dire des groupes méthyle successifs sur des côtés alternés du plan (voir J. A. Ewen, « Catalytic Polymerization of Olefin », (la méthode d'Ewen) ; et Ed. T. Keii, K. Soga ; Kodanska Elsevier Pub. ; Tokyo, 1986, page 271). Le pourcentage de dyades r dans la chaîne détermine le degré de syndiotacticité du polymère et est en rapport avec la cristallinité du polymère.

Le squelette de chaîne moléculaire d'un polymère syndiotactique peut être considéré comme étant un copolymère d'oléfines ayant des configurations stéréochimiques alternées. Les polymères hautement syndiotactiques peuvent être fortement cristallins et, ainsi, peuvent avoir des points de fusion définis similaires à ceux de leurs formes polymorphes isotactiques et, ainsi, peuvent être caractérisés en partie par leur température de point de fusion.

10 **Cristallinité des polyoléfines**

La quantité ou la pureté de tacticité dans un polymère est en rapport avec la cristallinité de ce polymère. Les polyoléfines isotactiques et les polyoléfines syndiotactiques peuvent posséder divers degrés de cristallinité. Aux fins de la présente invention, une polyoléfine cristalline a une cristallinité supérieure à 35 %, de préférence supérieure à environ 50 %. De la manière utilisée dans le présent mémoire, des poly-alpha-oléfines isotactiques et des poly-alpha-oléfines syndiotactiques comprenant une « grande » quantité de cristallinité comprennent une quantité d'au moins 35 % en poids de matière qui n'est pas soluble dans le xylène à température ambiante. Des poly-alpha-oléfines ayant une « grande » quantité de cristallinité peuvent également être caractérisées, au moins en partie, par une température ou plage de températures de point de fusion définie. Des poly-alpha-oléfines ayant une « grande » quantité de cristallinité peuvent également être caractérisées, au moins en partie, par un pourcentage de cristallinité égal ou supérieur à 65 %, de préférence égal ou supérieur à 75 %.

Contrairement aux polyoléfines cristallines, les polyoléfines amorphes ont une cristallinité inférieure à environ 35 %. Une polyoléfine essentiellement amorphe, et en particulier une poly-alpha-oléfine essentiellement amorphe (par exemple un polypropylène essentiellement

amorphe), peut être caractérisée en tant que polymère essentiellement soluble dans le xylène et le toluène à température ambiante. Un polymère, copolymère et/ou oligomère poly-alpha-oléfinique essentiellement amorphe 5 préféré ou un de leurs mélanges (désignés collectivement sous le nom de polyoléfine amorphe) est un polymère dans lequel une proportion d'au moins environ 95 % en poids, de préférence d'au moins environ 96 % en poids, de préférence d'au moins environ 97 % en poids, de préférence d'au moins 10 98 % en poids, de préférence d'au moins environ 99 % en poids, de préférence d'au moins environ 99,5 % en poids de la polyoléfine amorphe est soluble dans le xylène ou le toluène à température ambiante, sur la base du poids total de la polyoléfine amorphe présente. Les polyoléfines 15 amorphes peuvent également être caractérisées par la présence d'un point de fusion ou d'une plage de points de fusion nul ou à peine discernable.

La chaleur de fusion (H_f) peut également être utilisée pour déterminer la cristallinité d'un polymère, 20 suivant le mode opératoire décrit dans la norme ASTM E 794-85. Par exemple, des échantillons d'un poids d'approximativement 7 à 10 mg peuvent être logés hermétiquement dans des récipients d'échantillons. Puis les résultats de calorimétrie à balayage différentiel (DSC) 25 sont enregistrés en refroidissant tout d'abord l'échantillon à environ - 50°C et ensuite en le chauffant progressivement à environ 200°C à une vitesse d'environ 10°C par minute. L'échantillon peut être ensuite maintenu à environ 200°C pendant environ 5 minutes avant d'effectuer 30 un deuxième cycle de refroidissement-chauffage. Les premier et deuxième événements thermiques cycliques sont enregistrés. Les aires sous les pics de fusion peuvent être ensuite mesurées et utilisées pour déterminer la chaleur de fusion et le degré de cristallinité. Le pourcentage de 35 cristallinité est de préférence calculé en utilisant la formule [aire sous la courbe (J/gramme)/B (joules/ gramme)]

x 100 où B est la chaleur de fusion de l'homopolymère du constituant monomère essentiel présent dans l'échantillon. Ces valeurs de B peuvent être obtenues d'après la littérature, par exemple dans le Polymer Handbook, 5 quatrième édition, publié par John Wiley and Sons, New York 1999. Pour des raisons de commodité, si un polymère présente des pics de fusion ou de cristallisation multiples, la somme des aires sous les différents pics a été utilisée pour calculer la cristallinité.

10 **Polyoléfines riches en structure syndiotactique amorphes**

Un polymère polyoléfinique riche en structure syndiotactique (srPP) peut comprendre au moins environ 50 % de dyades r de la manière déterminée par la méthode d'Ewen. Dans une forme de réalisation préférée, un srPP peut 15 comprendre environ au moins environ 55 % de dyades r, de préférence au moins environ 60 % de dyades r, de préférence au moins environ 65 % de dyades r, de préférence au moins environ 70 % de dyades r, de préférence au moins environ 75 % de dyades r, plus avantageusement moins d'environ 80 % de 20 dyades r, sur la base du nombre total de dyades r et m présentes dans le polymère.

Un polymère polyoléfinique riche en structure syndiotactique amorphe (a-srPP) peut comprendre un polymère polyoléfinique riche en structure syndiotactique, dont 25 pratiquement la totalité est soluble dans l'hexane, le cyclohexane, le toluène ou le xylène à température ambiante.

Un polymère polyoléfinique riche en structure syndiotactique amorphe (a-srPP) peut comprendre environ 30 50 % de dyades r à moins d'environ 80 % de dyades r, sur la base du nombre total de dyades présentes dans le polymère. Dans une forme de réalisation préférée, un srPP amorphe peut comprendre environ 55 % de dyades r à environ 75 % de dyades r, de préférence environ 60 % de dyades r à environ 35 75 % de dyades r, de préférence environ 60 % de dyades r à environ 70 % de dyades r, de préférence environ 65 % de

dyades r à environ 70 % de dyades r, sur la base du nombre total de dyades r présentes dans le polymère.

Un polymère polyoléfinique riche en structure syndiotactique amorphe (a-srPP) peut comprendre environ 5 6,25 % à environ 31,6 % de pentades r, sur la base du nombre total de pentades r présentes dans le polymère. Dans une forme de réalisation préférée, un srPP amorphe peut comprendre environ 9,15 % de pentades r à environ 31,6 % de pentades r, de préférence environ 13,0 % de pentades r à environ 31,6 % de pentades r, de préférence environ 13,0 % de pentades r à environ 24,0 % de pentades r, de préférence environ 17,9 % de pentades r à environ 24,0 % de pentades r, sur la base du nombre total de pentades r présentes dans le polymère.

15 Dans une forme de réalisation préférée, le polymère polyoléfinique riche en structure syndiotactique amorphe est un polypropylène riche en structure syndiotactique amorphe (a-srPPr). Le srPPr a de préférence une moyenne en poids du poids moléculaire (M_w) égale ou 20 inférieure à 5 000 000, une moyenne en nombre du poids moléculaire (M_n) approximativement égale ou inférieure à 3 000 000, une moyenne z du poids moléculaire (M_z) approximativement égale ou inférieure à 1 000 000 et un indice g' égal ou inférieur à 1,5 mesuré à la moyenne en 25 poids du poids moléculaire (M_w) du polymère en utilisant du polypropylène isotactique comme base, toutes ces valeurs pouvant être déterminées par chromatographie d'exclusion dimensionnelle, par exemple SEC 3D, désignée également par GPC-3D de la manière décrite dans le présent mémoire.

30 Dans une forme de réalisation préférée, le a-srPPr de la présente invention peut avoir une valeur de M_w d'environ 5 000 à environ 5 000 000 g/mol, plus avantageusement une valeur de M_w d'environ 10 000 à environ 1 000 000, plus avantageusement une valeur de M_w d'environ 35 20 000 à environ 500 000, plus avantageusement une valeur

de Mw d'environ 50 000 à environ 300 000, Mw étant déterminé de la manière décrite dans le présent mémoire.

Dans une forme de réalisation préférée, le a-srPPr de la présente invention peut avoir une valeur de Mn d'environ 5000 à environ 3 000 000 g/mol, plus avantageusement une valeur de Mn d'environ 10 000 à environ 1 000 000, plus avantageusement une valeur de Mn d'environ 30 000 à environ 500 000, plus avantageusement une valeur de Mn d'environ 50 000 à environ 200 000, Mn étant déterminé de la manière décrite dans le présent mémoire.

Dans une forme de réalisation préférée, le a-srPPr de la présente invention peut avoir une valeur de Mz d'environ 10 000 à environ 10 000 000 g/mol, plus avantageusement une valeur de Mz d'environ 50 000 à environ 1 000 000, plus avantageusement une valeur de Mz d'environ 80 000 à environ 500 000, plus avantageusement une valeur de Mz d'environ 100 000 à environ 300 000, Mw étant déterminé de la manière décrite dans le présent mémoire.

Dans une forme de réalisation préférée, le a-srPPr de la présente invention peut avoir une valeur d'indice g' d'environ 1 à environ 1,5, plus avantageusement une valeur de g' d'environ 1,25 à environ 1,45 lors de la mesure à la valeur de Mw du polymère en utilisant la viscosité intrinsèque du polypropylène isotactique comme base, g' étant défini et étant déterminé de la manière décrite dans le présent mémoire.

Dans une forme de réalisation préférée, le a-srPPr de la présente invention peut avoir une température de cristallisation (Tc) mesurée par calorimétrie à balayage différentiel (DSC) approximativement égale ou inférieure à 200°C, plus avantageusement égale ou inférieure à 150°C ; mieux encore, aucune température de cristallisation n'est discernable.

Dans une forme de réalisation préférée, le a-srPPr de la présente invention peut avoir une masse volumique d'environ 0,85 à environ 0,95 g/ml, plus

avantageusement d'environ 0,87 à 0,92 g/ml, plus avantageusement d'environ 0,88 à environ 0,91 g/ml à température ambiante, de la manière mesurée par la méthode d'essai ASTM D-1505.

5 Dans une forme de réalisation préférée, le a-srPPr de la présente invention peut avoir une vitesse d'écoulement en masse fondu (MFR), qui est inversement proportionnelle à la moyenne en poids du poids moléculaire M_w, égale ou supérieure à 0,2 g/10 min, de préférence 10 comprise dans l'intervalle de 2 à 500 g/10 min, et mieux encore dans l'intervalle de 20 à 200 g/10 min, de la manière mesurée suivant la méthode d'essai ASTM D-1238 (190°C, 2,16 kg).

La polyoléfine riche en structure syndiotactique 15 amorphe peut comprendre des alpha-oléfines dans le polymère de base de telle sorte que la polyoléfine riche en structure syndiotactique amorphe puisse comprendre plus d'environ 50 % en poids d'alpha-oléfines en C₃ à C₂₀, avantageusement plus d'environ 50 % en poids d'alpha- 20 oléfines en C₃ à C₁₂, et plus avantageusement plus d'environ 50 % en poids d'alpha-oléfines en C₃ à C₁₀.

De préférence, la polyoléfine riche en structure syndiotactique amorphe peut comprendre plus d'environ 60 % 25 en poids de polypropylène, de préférence plus d'environ 70 % en poids de propylène, de préférence plus d'environ 80 % en poids de propylène, de préférence plus d'environ 90 % en poids de propylène, de préférence plus d'environ 95 % en poids de propylène, de préférence plus d'environ 99 % en poids de propylène, sur la base du poids total du 30 polymère.

La polyoléfine riche en structure syndiotactique amorphe de la présente invention peut comprendre en outre plus d'environ 0,5 % en poids d'éthylène, de préférence plus d'environ 1 % en poids d'éthylène, de préférence plus 35 d'environ 2 % en poids d'éthylène, de préférence plus d'environ 3 % en poids d'éthylène, de préférence plus

d'environ 4 % en poids d'éthylène, de préférence plus d'environ 5 % en poids d'éthylène, sur la base du poids total du polymère.

Par exemple, un a-srPPr peut comprendre au moins environ 50 % en poids de propylène (C3) comme polymère de base, avec de l'éthylène (C2) et des alpha-oléfines en C₄ à C₄₀, avantageusement des alpha-oléfines en C₄ à C₂₀, plus avantageusement des alpha-oléfines en C₄ à C₁₂, des alpha-oléfines en C₂ et C₄ à C₁₀ étant encore plus appréciées.

Des exemples d'alpha-oléfines appréciées comprennent le butène-1, le pentène-1, l'hexène-1, l'heptène-1, l'octène-1, le nonène-1, le décène-1, l'undécène-1, le dodécène-1, le tridécène-1, le pentadécène-1, l'hexadécène-1, l'heptadécène-1, l'octadécène-1 et des oléfines ramifiées comprenant le 3-méthylbutène-1, le 4-méthylpentène-1 et le 4,4-diméthylpentène-1.

La quantité d'alpha-oléfines en plus du polymère de base, lorsqu'elles sont présentes dans le a-srPP, peut être supérieure à environ 0,001 % en poids, sur la base du poids total du polymère. De préférence, la quantité d'alpha-oléfines est supérieure ou égale à environ 0,1 % en poids, plus avantageusement supérieure ou égale à environ 1 % en poids. Les autres alpha-oléfines peuvent également être présentes dans le polymère de base en une proportion approximativement égale ou inférieure à 50 % en poids. De préférence, la quantité des autres alpha-oléfines est inférieure ou égale à environ 20 % en poids, plus avantageusement inférieure ou égale à environ 10 % en poids.

Dans une forme de réalisation préférée, pratiquement la totalité du a-srPP (de préférence a-srPPr) de la présente invention est pratiquement amorphe, ce qui signifie que pratiquement la totalité du a-srPP est soluble dans l'hexane, le cyclohexane, le xylène ou le toluène à température ambiante. De la manière utilisée dans le

présent mémoire, l'expression « pratiquement la totalité du srPP » signifie qu'une proportion d'au moins environ 95 % en poids, de préférence d'au moins environ 96 % en poids, de préférence d'au moins environ 97 % en poids, de préférence d'au moins environ 98 % en poids, de préférence d'au moins environ 99 % en poids, de préférence d'au moins environ 99,5 % en poids du a-srPP est soluble dans l'hexane, le cyclohexane, le xylène ou le toluène à température ambiante (c'est-à-dire 25°C), sur la base du poids total du a-srPP présent.

Dans une forme de réalisation préférée, le a-srPP, plus avantageusement le a-srPPr, de la présente invention peut avoir une chaleur de fusion (H_f) déterminée suivant le mode opératoire décrit dans la norme ASTM E 794-15 qui est inférieure ou égale à environ 10 J/g, de préférence inférieure ou égale à environ 9 J/g, de préférence inférieure ou égale à environ 8 J/g, de préférence inférieure ou égale à environ 7 J/g, de préférence inférieure ou égale à environ 6 J/g, de préférence inférieure ou égale à environ 5 J/g, de préférence inférieure ou égale à environ 4 J/g, de préférence inférieure ou égale à environ 3 J/g, de préférence inférieure ou égale à environ 2 J/g, de préférence inférieure ou égale à environ 1 joule/g, mieux encore une chaleur de fusion qui n'est pas détectable suivant le mode opératoire décrit dans la norme ASTM E 20 25 794-85.

Dans une forme de réalisation préférée, le a-srPP, plus avantageusement le a-srPPr, de la présente invention peut avoir une teneur en cendre, déterminée suivant le mode opératoire décrit dans la norme ASTM D 5630, qui est inférieure ou égale à environ 1 % en poids, sur la base de la quantité totale de polymère présente, plus avantageusement inférieure ou égale à environ 0,9 % en poids, plus avantageusement inférieure ou égale à environ 0,8 % en poids, plus avantageusement inférieure ou égale à

environ 0,7 % en poids, plus avantageusement inférieure ou égale à environ 0,6 % en poids, plus avantageusement inférieure ou égale à environ 0,5 % en poids, plus avantageusement inférieure ou égale à environ 0,4 % en
5 poids, plus avantageusement inférieure ou égale à environ 0,3 % en poids, plus avantageusement inférieure ou égale à environ 0,2 % en poids, plus avantageusement inférieure ou égale à environ 0,1 % en poids, plus avantageusement inférieure ou égale à environ 0,05 % en poids, plus
10 avantageusement inférieure ou égale à environ 0,01 % en poids, plus avantageusement inférieure ou égale à environ 0,005 % en poids, avec une teneur en cendre, de la manière déterminée suivant la norme ASTM D-5630, une teneur en cendre inférieure ou égale à 0,001 % en poids étant encore
15 plus appréciée.

Préparation de polymères polyoléfiniques riches en structure syndiotactique amorphes

Un catalyseur capable de produire des polyoléfines riches en structure syndiotactique amorphes et
20 en particulier un polypropylène riche en structure syndiotactique amorphe comprend ceux décrits dans les documents U.S. 5 476 914, 6 184 326, 6 245 870, 5 373 059, 5 374 685 et 5 326 824. La préparation de polymères srPP, en particulier de polymères srPPr, a été décrite dans les brevets des Etats-Unis d'Amérique N° 3 305 538 et 3 258 455 aux noms de Natta et al., le brevet des Etats-Unis d'Amérique N° 4 892 851 aux nom d'Ewen et al., le brevet des Etats-Unis d'Amérique N° 5 270 410 au nom de Job, le brevet des Etats-Unis d'Amérique N° 5 340 917 aux noms
25 d'Eckman et al., le brevet des Etats-Unis d'Amérique N° 5 476 914 aux noms d'Ewen et al., les mémoires descriptifs totaux de ces documents étant incorporés ainsi
30 à titre de référence.

En plus du choix du catalyseur, de la concentration des corps réactionnels et de la pression de réaction utilisées pour la préparation des polyoléfines

riches en structure syndiotactique amorphes de la présente invention, la régulation de la température de la réaction peut également être déterminante. La température de la réaction est de préférence régulée dans la limite d'environ 5 10°C d'un point de réglage, plus avantageusement dans la limite d'environ 9°C, plus avantageusement dans la limite d'environ 8°C, plus avantageusement dans la limite d'environ 7°C, plus avantageusement dans la limite d'environ 6°C, plus avantageusement dans la limite 10 d'environ 5°C, plus avantageusement dans la limite d'environ 4°C, plus avantageusement dans la limite d'environ 3°C, plus avantageusement dans la limite d'environ 2°C.

Les polymères préparés en utilisant le procédé 15 décrit dans le brevet des Etats-Unis d'Amérique N° 5 476 914 avec un système de catalyseur à base de métallocène sont préférés. Par comparaison avec d'autres procédés, le a-srPPr préparé avec un catalyseur à base de métallocène a une distribution plus étroite des poids 20 moléculaires et/ou une distribution des comonomères plus uniforme, par comparaison avec les polymères produits en utilisant d'autres catalyseurs, tels que les catalyseurs vanadium décrits qui tendent à produire des polymères ayant 25 des teneurs en cendre supérieures à celles des polymères de la présente invention. Ainsi, un a-srPP produit au moyen de métallocène peut avoir de meilleures propriétés physiques et mécaniques et une aptitude au traitement supérieure, par comparaison avec d'autres a-srPP. Le type le plus apprécié 30 de polymères en a-srPP est un copolymère, produit avec un catalyseur à base de métallocène, de propylène avec l'éthylène ou le butène-1 ayant une teneur en comonomère éthylène ou butène-1 comprise dans l'intervalle d'environ 2 à 20 % en poids.

En général, un a-srPP peut être produit dans un 35 réacteur à un seul étage rempli de liquide tel qu'un réacteur continu en utilisant un catalyseur approprié tel

que le dichlorure de di-(p-triéthylsilylphényl)-méthylène-(cyclopentadiényl)-(3,8-di-tertiobutylfluorényl)-zirconium, le dichlorure de di-(p-triéthylsilylphényl)-méthylène-(cyclopentadiényl)-(3,8-di-tertiobutylfluorényl)-hafnium,
 5 le di-(p-triéthylsilylphényl)-méthylène-(cyclopentadiényl)-(3,8-di-tertiobutylfluorényl)-zirconium-diméthyle, le di-(p-triéthylsilylphényl)-méthylène-(cyclopentadiényl)-(3,8-di-tertiobutylfluorényl)-hafnium-diméthyle, le dichlorure
 10 de di-(p-triéthylsilylphényl)-méthylène-(cyclopentadiényl)-(3,3,6,6,9,9,12,12-octaméthyl-4,4,5,5,8,8,9,9-octahydro-dibenzyl[b,h]fluorényl)-zirconium, le dichlorure de di-(p-triéthylsilylphényl)-
 15 (3,3,6,6,9,9,12,12-octaméthyl-4,4,5,5,8,8,9,9-octahydro-dibenzyl[b,h]fluorényl)-hafnium, le di-(p-triéthylsilylphényl)-méthylène-(cyclopentadiényl)-(3,3,6,6,9,9,12,12-octaméthyl-4,4,5,5,8,8,9,9-octahydro-dibenzyl[b,h]-
 20 fluorényl)-hafnium-diméthyle.

Le catalyseur peut être activé (ou préactivé) avec un activateur (co-catalyseur) approprié comprenant des alumoxanes, des alumoxanes modifiés, et des précurseurs d'anions ionisants qui extraient un ligand métallique réactif, à liaison σ , ce qui rend le complexe métallique cationique et ce qui fournit un anion non coordinant ou faiblement coordinant équilibrant la charge, tel que le méthylalumoxane (MAO) et le tétrakis-(pentafluorophényl)-borate de N,N-diméthylanilinium. Des activateurs appréciés supplémentaires sont ceux décrits aux paragraphes [00121] à [00151] du document WO 2004/026921. Des activateurs particulièrement appréciés comprennent ceux énumérés aux pages 77 - 78 au paragraphe [00135] du document WO 2004/026921.

35 Les catalyseurs et systèmes de catalyseurs décrits ci-dessus sont aptes à l'utilisation dans un

procédé de polymérisation en solution, en masse, en phase gazeuse ou en suspension ou une de leurs associations, de préférence un procédé de polymérisation en solution ou en masse.

5 Dans une forme de réalisation, la présente invention concerne les réactions de polymérisation en solution, en masse, en suspension ou en phase gazeuse impliquant la polymérisation d'un ou plusieurs des monomères ayant 3 à 30 atomes de carbone, avantageusement 3
10 à 12 atomes de carbone et plus avantageusement 3 à 8 atomes de carbone. Les monomères appréciés comprennent un ou plusieurs des monomères consistant en propylène, butène-1, pentène-1, 4-méthylpentène-1, hexène-1, octène-1, décène-1, 3-méthylpentène-1, et oléfines cycliques, ou une de leurs
15 associations. D'autres monomères peuvent comprendre des monomères vinyliques, des dioléfines telles que des diènes, des polyènes, des norbornènes, le norbornadiène, le vinyl-norbornène, et des monomères éthylidène-norbornène. De préférence, un homopolymère ou copolymère de propylène est
20 produit. Dans une autre forme de réalisation, un homopolymère de propylène et un copolymère de propylène et d'un ou plusieurs des monomères énumérés ci-dessus sont tous deux produits.

Un ou plusieurs réacteurs en série ou en parallèle peuvent être utilisés dans la présente invention. Le constituant catalytique et l'activateur peuvent être délivrés sous forme d'une solution ou d'une suspension, séparément dans le réacteur, activés en ligne juste avant le réacteur ou bien préactivés et introduits par pompage sous forme d'une solution ou suspension activée dans le réacteur. Une opération appréciée est une opération en ligne activée utilisant deux solutions. Pour plus d'information concernant des procédés pour introduire des catalyseurs multiples dans des réacteurs, on se référera aux documents US 6 399 722 et WO 0 130 862 A1. Bien que ces références puissent mettre l'accent sur des réacteurs à

phase gazeuse, les techniques décrites sont applicables de la même manière à d'autres types de réacteurs, comprenant des réacteurs à réservoir sous agitation continue, des réacteurs à boucle en suspension, etc. Les polymérisations 5 sont effectuées par un fonctionnement dans un réacteur unique, dans lequel le monomère, les comonomères, le catalyseur/l'activateur, l'accepteur et des modificateurs éventuels sont introduits de manière continue dans un réacteur unique, ou dans une opération dans une série de 10 réacteurs, dans lesquels les constituants précités sont introduits dans chacun de deux ou plus de deux réacteurs connectés en série. Les constituants catalytiques peuvent être introduits dans le premier réacteur dans la série. Le constituant catalytique peut également être introduit dans 15 les deux réacteurs, un constituant étant introduit dans le premier réacteur et l'autre constituant étant introduit dans les autres réacteurs.

Dans une forme de réalisation, une quantité égale ou inférieure à 500 millionièmes, ou égale ou inférieure à 20 400 millionièmes, ou bien inférieure ou égale à 300 millionièmes, d'hydrogène peut être ajoutée au mélange soumis à la polymérisation. Dans d'autres formes de réalisation, une quantité d'au moins 50 millionièmes d'hydrogène, ou égale ou supérieure à 100 millionièmes ou 25 bien égale ou supérieure à 150 millionièmes d'hydrogène peut être ajoutée au mélange soumis à la polymérisation.

Polyoléfines riches en structure syndiotactique amorphe fonctionnalisées

La présente invention peut comprendre le produit 30 de contact de la polyoléfine riche en structure syndiotactique amorphe décrite ci-dessus, un groupe fonctionnel et un catalyseur de fonctionnalisation, pouvant avoir pour résultat une polyoléfine riche en structure syndiotactique amorphe fonctionnalisée. De préférence, la 35 polyoléfine riche en structure syndiotactique amorphe est un polypropylène riche en structure syndiotactique amorphe,

le groupe fonctionnel est l'anhydride maléique et un catalyseur de fonctionnalisation est un peroxyde organique, ce qui peut avoir pour résultat un produit de contact comprenant un polypropylène riche en structure syndiotactique amorphe fonctionnalisé avec de l'anhydride maléique.

En conséquence, la présente invention peut comprendre la polyoléfine riche en structure syndiotactique amorphe décrite ci-dessus qui a été en outre fonctionnalisée avec un ou plusieurs composés supplémentaires pour conférer une ou plusieurs fonctionnalités à la polyoléfine. Cette polyoléfine riche en structure syndiotactique amorphe fonctionnalisée est de préférence un polypropylène riche en structure syndiotactique amorphe, fonctionnalisé avec de l'anhydride maléique. En conséquence, la polyoléfine riche en structure syndiotactique amorphe peut être fonctionnalisée avec un composé insaturé (par exemple des composés comprenant une double liaison carbone-carbone, une triple liaison carbone-carbone) et/ou un composé contenant un hétéroatome (par exemple B, N, O, Si, P, des halogènes (par exemple F, Cl, Br, I) et/ou S). Le groupe fonctionnel peut comprendre un composé aromatique, un composé vinylique, un acide organique, un amide organique, une amine organique, un ester organique, un diester organique, un imide organique, un anhydride organique, un alcool organique, un halogénure d'acide organique, un peroxyde organique et/ou leurs sels ou dérivés.

Pour des raisons de facilité de référence, sauf indication contraire, un ou plusieurs composés insaturés et un ou plusieurs composés comprenant un hétéroatome sont désignés collectivement dans le présent mémoire sous le nom de « un ou plusieurs groupes fonctionnels, (abréviation FG) ». Le terme « fonctionnalisé » (ou « greffé ») signifie qu'un ou plusieurs groupes fonctionnels sont incorporés, greffés, liés, fixés physiquement et/ou chimiquement à la

polyoléfine riche en structure syndiotactique amorphe (a-srPP) de la présente invention, pour produire une polyoléfine riche en structure syndiotactique amorphe fonctionnalisée avec un groupe fonctionnel (en abrégé 5 « a-srPP-g-FG », où « -g-FG » désigne le groupe fonctionnel greffé). La fonctionnalisation de la polyoléfine se produit de préférence au ou sur le squelette du polymère, mais peut également se produire aux extrémités du polymère, et sur des parties du polymère qui sont appendues au squelette du 10 polymère. La fonctionnalisation peut également se produire au niveau d'autres groupes fonctionnels et entre diverses chaînes du polymère.

Dans une forme de réalisation préférée, la polyoléfine riche en structure syndiotactique fonctionnalisée est pratiquement amorphe du fait que pratiquement la totalité du a-srPP-g-FG de la présente 15 invention est soluble dans l'hexane, le cyclohexane, le xylène ou le toluène à température ambiante. Pour cette raison, une proportion d'au moins 95 % en poids, de préférence d'au moins environ 96 % en poids, de préférence d'au moins environ 97 % en poids, de préférence d'au moins environ 20 98 % en poids, de préférence d'au moins environ 99 % en poids, de préférence d'au moins environ 99,5 % en poids du a-srPP-g-FG est soluble dans l'hexane, le cyclohexane, le xylène ou le toluène à température ambiante, 25 sur la base du poids total du a-srPP-g-FG présent.

A titre de forme de réalisation illustrative, des groupes fonctionnels (c'est-à-dire des composés comprenant 30 un groupe fonctionnel) peuvent être greffés sur un polypropylène riche en structure syndiotactique amorphe (a-srPPr) en utilisant la copolymérisation radicalaire de la manière décrite en détail dans le présent mémoire, pouvant comprendre l'utilisation d'un initiateur 35 radicalaire. Un tel procédé est désigné dans le présent mémoire sous le nom de copolymérisation par greffage. Le

résultat final est un polymère de propylène riche en structure syndiotactique amorphe fonctionnalisé ou un mélange de polymères fonctionnalisés. En conséquence, la présente invention comprend le résultat de la mise en contact d'une polyoléfine, de préférence d'une polyoléfine riche en structure syndiotactique amorphe, avec un groupe fonctionnel en présence d'un initiateur radicalaire.

Des exemples appréciés de groupes fonctionnels comprennent des acides carboxyliques insaturés et leurs sels, avec des dérivés d'acides comprenant, mais à titre non limitatif, l'anhydride maléique, l'anhydride citraconique, l'anhydride 2-méthylmaléique, l'anhydride 2-chloromaléique, l'anhydride 2,3-diméthylmaléique, l'anhydride bicyclo[2.2.1]-5-heptène-2,3-dicarboxylique et l'anhydride 4-méthyl-4-cyclohexène-1,2-dicarboxylique, l'acide acrylique, l'acide méthacrylique, l'acide maléique, l'acide fumarique, l'acide itaconique, l'acide citraconique, l'acide mésaconique, l'acide crotonique, l'anhydride d'acide bicyclo(2.2.2)oct-5-ène-2,3-dicarboxylique, l'anhydride d'acide 1,2,3,4,5,6-octahydronaphtalène-2,3-dicarboxylique, le 2-oxa-1,3-dicétospiro(4.4)none-7-ène, l'anhydride d'acide bicyclo-(2.2.1)hept-5-ène-2,3-dicarboxylique, l'acide maléopimarique, l'anhydride tétrahydrophthalique, l'anhydride d'acide norborn-5-ène-2,3-dicarboxylique, l'anhydride nadique, l'anhydride méthylnadique, l'anhydride himique, l'anhydride méthylhimique et/ou l'anhydride d'acide x-méthyl-bicyclo(2.2.1)hept-5-ène-2,3-dicarboxylique (XMNA).

Des exemples d'esters des acides carboxyliques comprennent des esters d'acides carboxyliques insaturés comprenant l'acrylate de méthyle, l'acrylate d'éthyle, l'acrylate de butyle, le méthacrylate de méthyle, le méthacrylate d'éthyle et le méthacrylate de butyle.

Des silanes insaturés hydrolysables peuvent comprendre un groupe insaturé apte à la polymérisation

radicalaire et un groupe alkoxy silyle ou un groupe silyle dans sa molécule, de telle sorte que le composé possède un groupe silyle hydrolysable lié à un groupe vinyle et/ou un groupe silyle hydrolysable lié au groupe vinyle par un groupe alkylène et/ou un composé ayant un groupe silyle hydrolysable lié à un ester ou un amide d'acide acrylique, d'acide méthacrylique, etc. Des exemples de ces composés comprennent le vinyltrichlorosilane, le vinyltris-(bêta-méthoxyéthoxy)-silane, le vinyltriéthoxysilane, le vinyl-triméthoxysilane, le gamma-méthacryloxypropyltriméthoxysilane, le monovinylsilane et le monoallylsilane.

Des exemples d'hydrocarbures halogénés insaturés comprennent le chlorure de vinyle et le chlorure de vinylidène.

Des exemples appréciés d'initiateurs radicalaires utilisés dans la copolymérisation par greffage comprennent des peroxydes organiques tels que le peroxyde de benzoyle, le peroxyde de méthyléthylcétone, le peroxyde de cyclohexanone, le peroxyisopropylcarbonate de tertiobutyle, le perphthalate de di-tertiobutyle, le 2,5-diméthyl-2,5-di-(tertiobutylperoxy)-hexène (Lupersol 101, ElfAtochem), le 2,5-diméthyl-2,5-di-(tertiobutylperoxy)-hexène-3, le peroxyde de di-tertiobutyle, l'hydroperoxyde de cumène, l'hydroperoxyde de tertiobutyle, le peroxyde de dilauryle et le peroxyde de dicumyle.

Dans une forme de réalisation préférée, un a-srPPr peut être greffé avec de l'anhydride maléique (MA) pour produire le polypropylène riche en structure syndiotactique amorphe fonctionnalisé greffé avec de l'anhydride maléique (a-srPPr-g-MA), dans lequel l'anhydride maléique peut être lié par covalence à n'importe laquelle des chaînes polymères dont est constitué le a-srPPr. La fonctionnalité anhydride greffée sur le polymère peut rester sous forme d'anhydride, peut être oxydée en des groupes fonctionnels acides et/ou aldéhyde et/ou peut être amenée en outre à être soumise à une

réaction supplémentaire par des procédés connus dans ce domaine pour induire la formation d'autres dérivés du groupe fonctionnel, tels que des amides, des amines, des esters, des sels d'acides, etc.

- 5 Dans une forme de réalisation préférée, le groupe fonctionnel est présent dans le polymère fonctionnalisé (par exemple a-srPP-g-GF) en une quantité d'environ 0,005 à 99 % en poids, sur la base du poids total de la polyoléfine fonctionnalisée présente. Dans une forme de réalisation 10 préférée, le groupe fonctionnel est présent en une quantité d'environ 0,01 à 99 % en poids, de préférence de 0,05 à 90 % en poids, de préférence de 0,1 à 75 % en poids, plus avantageusement de 0,5 à 60 % en poids, plus avantageusement de 0,5 à 50 % en poids, plus 15 avantageusement de 0,5 à 40 % en poids, plus avantageusement de 0,5 à 30 % en poids, plus avantageusement de 0,5 à 20 % en poids, plus avantageusement de 0,5 à 15 % en poids, plus avantageusement de 0,5 à 10 % en poids, plus 20 avantageusement de 0,5 à 5 % en poids, plus avantageusement de 0,5 à 3 % en poids, plus avantageusement de 0,5 à 2 % en poids, plus avantageusement de 0,5 à 1 % en poids, sur la base du poids total de la polyoléfine fonctionnalisée ou de son mélange qui est présent.
- 25 Dans une forme de réalisation encore plus appréciée, la polyoléfine amorphe fonctionnalisée est un polypropylène riche en structure syndiotactique amorphe greffé avec de l'anhydride maléique (a-srPPr-g-MA). Dans une forme de réalisation encore plus spécialement 30 appréciée, le groupe fonctionnel anhydride maléique est présent dans le polymère ou le mélange de polymères comprenant un polypropylène riche en structure syndiotactique amorphe à une concentration d'environ 0,005 à 10 % en poids de MA, plus avantageusement de 0,01 à 10 % 35 en poids de MA, plus avantageusement de 0,5 à 10 % en poids de MA, plus avantageusement de 0,5 à 5 % en poids de MA,

plus avantageusement de 1 à 5 % en poids de MA, plus avantageusement de 1 à 2 % en poids de MA, plus avantageusement de 1 à 1,5 % en poids de MA, de la manière déterminée dans la description figurant dans le présent 5 mémoire et sur la base du poids du polypropylène riche en structure syndiotactique amorphe fonctionnalisé ou de son mélange qui est présent.

La polyoléfine riche en structure syndiotactique amorphe fonctionnalisée de la présente invention (a-srPP-FG), de préférence un polypropylène riche en structure syndiotactique amorphe fonctionnalisé avec de l'anhydride maléique (a-srPPr-g-MA), peut comprendre au moins 50 % de dyades r et moins d'environ 80 % de dyades r, de la manière déterminée par la méthode d'Ewen. Dans une forme de 10 réalisation préférée, le a-srPPr-g-MA peut comprendre au moins environ 55 % de dyades r, de préférence au moins environ 60 % de dyades r, de préférence au moins environ 65 % de dyades r, de préférence au moins environ 70 % de dyades r, de préférence au moins environ 75 % de dyades r, 15 plus avantageusement au moins environ 80 % de dyades r, sur la base du nombre total de dyades r et m présentes dans le polymère.

Un polymère polyoléfinique riche en structure syndiotactique amorphe fonctionnalisé (a-srPP-g-FG), de 20 préférence un polypropylène riche en structure syndiotactique amorphe fonctionnalisé avec de l'anhydride maléique (a-srPPr-g-MA), peut comprendre environ 6,25 % à environ 31,6 % de pentades r, sur la base du nombre total de pentades r présentes dans le polymère. Dans une forme de 25 réalisation préférée, le a-srPP-g-FG peut comprendre environ 9,15 % de pentades r à environ 31,6 % de pentades r, de préférence environ 13,0 % de pentades r à environ 31,6 % de pentades r, de préférence environ 13,0 % de pentades r à environ 24,0 % de pentades r, de préférence environ 17,9 % de pentades r à environ 24,0 % de pentades 30 35

r, sur la base du nombre total de pentades r présentes dans le polymère.

Dans une forme de réalisation préférée, le polymère polyoléfinique riche en structure syndiotactique amorphe fonctionnalisé est un polypropylène riche en structure syndiotactique amorphe fonctionnalisé (a-srPPr-g-FG), de préférence un polypropylène riche en structure syndiotactique amorphe fonctionnalisé avec de l'anhydride maléique (a-srPPr-g-MA). Le a-srPPr-g-FG, de préférence le polypropylène riche en structure syndiotactique amorphe fonctionnalisé avec de l'anhydride maléique (a-srPPr-g-MA), a de préférence une moyenne en poids du poids moléculaire (Mw) égale ou inférieure à 5 000 000, de préférence d'environ 5000 à environ 5 000 000, une moyenne en nombre du poids moléculaire (Mn) approximativement égale ou inférieure à 3 000 000, de préférence d'environ 5000 à environ 3 000 000 et une moyenne z du poids moléculaire (Mz) approximativement égale ou inférieure à 10 000 000, de préférence d'environ 5000 à environ 10 000 000 ; toutes ces valeurs pouvant être déterminées par chromatographie d'exclusion dimensionnelle, par exemple SEC 3D, désignée également sous le nom de GPC-3D de la manière décrite dans le présent mémoire.

Dans une forme de réalisation préférée, le a-srPPr-g-FG de la présente invention, de préférence le polypropylène riche en structure syndiotactique amorphe fonctionnalisé avec de l'anhydride maléique (a-srPPr-g-MA), peut avoir une valeur de Mw d'environ 5000 à environ 1 000 000 g/mol, plus avantageusement une valeur de Mw d'environ 10 000 à environ 500 000, plus avantageusement une valeur de Mw d'environ 20 000 à environ 300 000, plus avantageusement une valeur de Mw d'environ 50 000 à environ 200 000, Mw étant déterminé de la manière décrite dans le présent mémoire.

Dans une forme de réalisation préférée, le a-srPPr-g-FG de la présente invention, de préférence le

polypropylène riche en structure syndiotactique amorphe fonctionnalisé avec de l'anhydride maléique (a-srPPr-g-MA), peut avoir une valeur de Mn d'environ 2000 à environ 500 000 g/mol, plus avantageusement une valeur de Mn 5 d'environ 5000 à environ 300 000, plus avantageusement une valeur de Mn d'environ 10 000 à environ 200 000, plus avantageusement une valeur de Mn d'environ 20 000 à environ 150 000, Mn étant déterminé de la manière décrite dans le présent mémoire.

10 Dans une forme de réalisation préférée, le a-srPPr-g-FG de la présente invention, de préférence le polypropylène riche en structure syndiotactique amorphe fonctionnalisé avec de l'anhydride maléique (a-srPPr-g-MA), peut avoir une valeur de Mz d'environ 10 000 à environ 15 10 000 000 g/mol, plus avantageusement une valeur de Mz d'environ 20 000 à environ 1 000 000, plus avantageusement une valeur de Mz d'environ 40 000 à environ 500 000, plus avantageusement une valeur de Mz d'environ 100 000 à environ 400 000, Mz étant déterminé de la manière décrite 20 dans le présent mémoire.

Dans une forme de réalisation préférée, le a-srPPr-g-FG de la présente invention, de préférence le polypropylène riche en structure syndiotactique amorphe fonctionnalisé avec de l'anhydride maléique (a-srPPr-g-MA), peut avoir une température de cristallisation (Tc) mesurée 25 par calorimétrie à balayage différentiel (DSC) approximativement égale ou inférieure à 120°C, plus avantageusement égale ou inférieure à 100°C, mieux encore, aucune température de cristallisation n'est discernable.

30 Dans une forme de réalisation préférée, le a-srPPr-g-FG de la présente invention, de préférence le polypropylène riche en structure syndiotactique amorphe fonctionnalisé avec de l'anhydride maléique (a-srPPr-g-MA), peut avoir une vitesse d'écoulement en masse fondu (MFR), 35 qui est inversement proportionnelle à la moyenne en poids du poids moléculaire Mw, égale ou supérieure à

0,2 g/10 min, avantageusement comprise dans l'intervalle de 2 à 500 g/10 min et plus avantageusement dans l'intervalle de 20 à 200 g/10 min, de la manière mesurée par la méthode d'essai ASTM D-1238 (190°C, 2,16 kg).

5 La polyoléfine riche en structure syndiotactique amorphe du a-srPPr-g-FG, de préférence le polypropylène riche en structure syndiotactique amorphe fonctionnalisé avec de l'anhydride maléique (a-srPPr-g-MA), peut comprendre des alpha-oléfines dans le polymère de base. Par
10 exemple, le a-srPPr-g-FG peut comprendre du propylène (C3) comme polymère de base, avec de l'éthylène (C2) et des alpha-oléfines en C₄ à C₄₀, avantageusement des alpha-oléfines en C₄ à C₂₀, plus avantageusement des alpha-oléfines en C₄ à C₁₂, des alpha-oléfines en C₂ et C₄ à C₁₀
15 étant encore plus appréciées.

Des exemples d'alpha-oléfines appréciées comprennent le butène-1, le pentène-1, l'hexène-1, l'heptène-1, l'octène-1, le nonène-1, le décène-1, l'undécène-1, le dodécène-1, le tridécène-1, le
20 pentadécène-1, l'hexadécène-1, l'heptadécène-1, l'octadécène-1 et des oléfines ramifiées comprenant le 3-méthylbutène-1, le 4-méthylpentène-1 et le 4,4-diméthylpentène-1.

La quantité d'alpha-oléfines en plus du polymère
25 de base, lorsqu'elles sont présentes dans le a-srPPr-g-FG, de préférence le polypropylène riche en structure syndiotactique amorphe fonctionnalisé avec de l'anhydride maléique (a-srPPr-g-MA), peut être supérieure à environ 0,001 % en poids, sur la base du poids total du polymère.
30 De préférence, la quantité d'alpha-oléfine est supérieure ou égale à environ 0,1 % en poids, plus avantageusement supérieure ou égale à environ 1 % en poids. Les autres alpha-oléfines peuvent également être présentes dans le polymère de base en une proportion approximativement égale ou inférieure à 50 % en poids. De préférence, la quantité
35 des autres alpha-oléfines est inférieure ou égale à environ

20 % en poids, plus avantageusement inférieure ou égale à environ 10 % en poids.

Dans une forme de réalisation préférée, le a-srPP-g-FG, plus avantageusement le a-srPPr-g-FG, mieux encore le polypropylène riche en structure syndiotactique amorphe fonctionnalisé avec de l'anhydride maléique (a-srPPr-g-MA), de la présente invention peut avoir une chaleur de fusion (H_f) déterminée suivant le mode opératoire décrit dans la norme ASTM E 794-85, qui est inférieure ou égale à environ 10 J/g, de préférence inférieure ou égale à environ 9 J/g, de préférence inférieure ou égale à environ 8 J/g, de préférence inférieure ou égale à environ 7 J/g, de préférence inférieure ou égale à environ 6 J/g, de préférence inférieure ou égale à environ 5 J/g, de préférence inférieure ou égale à environ 4 J/g, de préférence inférieure ou égale à environ 3 J/g, de préférence inférieure ou égale à environ 2 J/g, de préférence inférieure ou égale à environ 1 joule/g, mieux encore une chaleur de fusion qui n'est pas détectable suivant le mode opératoire décrit dans la norme ASTM E 794-85.

Dans une forme de réalisation préférée, le a-srPP, plus avantageusement le a-srPPr, avant fonctionnalisation en un a-srPP-g-FG de la présente invention, de préférence un polypropylène riche en structure syndiotactique amorphe fonctionnalisé avec de l'anhydride maléique (a-srPPr-g-MA), peut avoir une teneur en cendre, déterminée suivant le mode opératoire décrit dans la norme ASTM D 5630, qui est inférieure ou égale à environ 1 % en poids, sur la base de la quantité totale de polymère présent, plus avantageusement inférieure ou égale à environ 0,9 % en poids, plus avantageusement inférieure ou égale à environ 0,8 % en poids, plus avantageusement inférieure ou égale à environ 0,7 % en poids, plus avantageusement inférieure ou égale à environ 0,6 % en poids, plus avantageusement inférieure ou égale à environ

0,5 % en poids, plus avantageusement inférieure ou égale à environ 0,4 % en poids, plus avantageusement inférieure ou égale à environ 0,3 % en poids, plus avantageusement inférieure ou égale à environ 0,2 % en poids, plus
5 avantageusement inférieure ou égale à environ 0,1 % en poids, plus avantageusement inférieure ou égale à environ 0,05 % en poids, plus avantageusement inférieure ou égale à environ 0,01 % en poids, plus avantageusement inférieure ou égale à environ 0,005 % en poids, une teneur en cendre
10 déterminée suivant la norme ASTM D 5630 inférieure ou égale à environ 0,001 % en poids étant encore plus appréciée.

Dans une forme de réalisation préférée, la polyoléfine riche en structure syndiotactique amorphe fonctionnalisée, de préférence le polypropylène riche en
15 structure syndiotactique amorphe fonctionnalisé avec de l'anhydride maléique (a-srPPr-g-MA), est thermostable, ce qui signifie que la couleur Gardner du a-srPP-g-FG (de la manière déterminée par la norme ASTM D-1544-68) après vieillissement thermique (par exemple maintien) à une
20 température de 180°C pendant 48 heures, ne varie pas de plus de 7 unités Gardner comparativement à la couleur Gardner de la composition initiale. De préférence, la couleur Gardner du polymère fonctionnalisé ou de la composition comprenant le polymère fonctionnalisé, après
25 chauffage à une température supérieure à son point de fusion pendant 48 heures, ne varie pas de plus de 6, plus avantageusement de plus de 5, encore plus avantageusement de plus de 4, encore plus avantageusement de plus de 3, encore plus avantageusement de plus de 2, encore plus
30 avantageusement de plus de 1, unités de couleur Gardner, comparativement au polymère fonctionnalisé initial avant chauffage (par exemple avant vieillissement à chaud).

Dans le cas d'un polypropylène riche en structure syndiotactique amorphe fonctionnalisé (par exemple greffé)
35 avec de l'anhydride maléique (a-srPPr-g-MA), il a été découvert que des groupes acide libres présents dans la

composition peuvent avoir pour résultat une thermostabilité réduite. En conséquence, dans une forme de réalisation préférée, la quantité de groupes acide libres présents dans le a-srPPr-g-MA, ou un mélange comprenant du a-srPPr-g-MA, 5 est inférieure à environ 1000 millionièmes, encore plus avantageusement inférieure à environ 500 millionièmes, encore plus avantageusement inférieure à environ 100 millionièmes, sur la base du poids total du a-srPPr-g-MA présent.

10 Il a également été découvert que divers phosphites peuvent contribuer à l'instabilité. En conséquence, dans une forme de réalisation préférée supplémentaire, le a-srPP-g-FG, plus avantageusement le a-srPPr-g-Ma, est pratiquement dépourvu de phosphites, ce qui 15 signifie que les phosphites sont présents en une quantité égale ou inférieure à 100 millionièmes, sur la base du poids du a-srPP-g-FG, plus avantageusement du a-srPPr-g-MA.

Fonctionnalisation d'une polyoléfine riche en structure syndiotactique amorphe

20 La fonctionnalisation d'une polyoléfine riche en structure syndiotactique amorphe (a-srPP) avec un groupe fonctionnel (FG) pour produire une polyoléfine riche en structure syndiotactique amorphe fonctionnalisée (a-srPP-g-FG), de préférence un polypropylène riche en structure 25 syndiotactique amorphe fonctionnalisé avec de l'anhydride maléique (a-srPPr-g-MA) de la présente invention, peut être réalisé en mettant en contact le polymère à fonctionnaliser avec le groupe fonctionnel, de préférence en présence de l'initiateur radicalaire. Dans une forme de réalisation 30 préférée, l'association est chauffée à une température égale à, proche de, ou supérieure à la température de décomposition d'un ou plusieurs des initiateurs radicalaires utilisés.

35 Dans certaines formes de réalisation, aucune restriction particulière ne doit être imposée à la quantité de groupe fonctionnel à utiliser ; en conséquence, les

conditions classiques telles que celles qui peuvent être utilisées pour la fonctionnalisation d'un polypropylène isotactique peuvent être utilisées pour produire la polyoléfine riche en structure syndiotactique amorphe fonctionnalisée, de préférence le polypropylène riche en structure syndiotactique amorphe fonctionnalisé avec de l'anhydride maléique (a-srPPr-g-MA) de la présente invention. Puisque, dans certains cas, l'efficacité de la copolymérisation est relativement grande, la quantité de groupe fonctionnel peut être faible (c'est-à-dire inférieure ou égale à environ 1 % en poids de groupe fonctionnel, sur la base du poids total du polymère fonctionnalisé).

L'initiateur radicalaire est de préférence utilisé en un rapport de 0,00001 à 10 % en poids, sur la base du poids du groupe fonctionnel. Lorsque cela est possible, la température de chauffage dépend si le contact (par exemple la réaction) du polymère, du groupe fonctionnel et de l'initiateur radicalaire lorsqu'il est utilisé, est effectué ou non en présence d'un solvant. La température de contact est de préférence supérieure à environ 0°C et inférieure à environ 500°C, plus avantageusement comprise dans l'intervalle d'environ 50°C à 350°C. Lorsque la température de chauffage est inférieure à 50°C, la réaction peut être lente et ainsi l'efficacité peut être faible. Lorsqu'elle est supérieure à 350°C, la décomposition du polymère ou d'autres constituants peut se produire. En conséquence, le a-srPP, de préférence le a-srPPr de la présente invention, peut être fonctionnalisé avec un groupe fonctionnel en utilisant un procédé de fonctionnalisation à base de solvant et/ou en utilisant un procédé de fonctionnalisation à base de masse fondue sans solvant.

Dans le procédé à base de solvant, la réaction peut être conduite en utilisant le a-srPP, de préférence le a-srPPr, en solution ou sous forme d'une suspension à une

concentration de 0,1 à 50 % en poids en présence d'un composé hydrocarboné halogéné ayant 2 à 20 atomes de carbone, d'un composé aromatique, d'un composé aromatique halogéné et/ou d'un hydrocarbure aromatique à substituant alkyle qui est stable vis-à-vis des radicaux.

De manière importante, il a été découvert dans la présente invention que des polyoléfines amorphes, plus avantageusement des polyoléfines riches en structure syndiotactique amorphes, mieux encore un polypropylène riche en structure syndiotactique amorphe de la présente invention, peuvent être fonctionnalisées dans des solvants aliphatiques comprenant des hydrocarbures cycliques et/ou des hydrocarbures ayant 6 à 20 atomes de carbone. Les solvants aliphatiques appréciés comprennent le cyclohexane, l'hexane et des mélanges comprenant du cyclohexane et/ou de l'hexane.

En conséquence, cette découverte inattendue permet ainsi d'éviter l'utilisation de solvants aromatiques et/ou halogénés et, ainsi, la présente invention peut être utilisée pour réduire les problèmes d'environnement et les limitations qui peuvent être associées à l'utilisation de solvants aromatiques et/ou solvants halogénés, notamment lors d'une production de masse. Cette découverte permet également l'utilisation directe d'une solution de polymère provenant d'un réacteur de polymérisation pour la fonctionnalisation, ce qui évite une ou plusieurs étapes supplémentaires de finissage et/ou de redissolution, de la manière décrite plus en détail dans le présent mémoire. En outre, cette découverte offre également les avantages associés à l'utilisation de solvant ayant des points d'ébullition inférieurs à ceux associés aux solvants aromatiques. L'utilisation dans une fonctionnalisation de solvants ayant des points d'ébullition inférieurs à ceux du benzène, du toluène, du xylène, etc., par exemple, facilite l'élimination du solvant du polymère fonctionnalisé à une température plus basse et/ou une pression plus élevée par

rapport à un solvant aromatique particulier. L'élimination à une température plus basse peut ainsi avoir pour résultat une moindre dégradation du polymère, une élimination plus efficace du solvant et une augmentation de la productivité/ 5 une diminution du coût d'élimination du solvant résultant du fonctionnement à une température plus basse et/ou une pression plus élevée par rapport aux conditions de fonctionnement requises pour l'élimination d'un solvant aromatique.

10 Dans le procédé de fonctionnalisation utilisant un procédé de fonctionnalisation à base de masse fondu, la réaction peut être conduite en présence d'une quantité faible ou nulle de solvant, de préférence en l'absence de solvant, dans un dispositif tel qu'une extrudeuse, un 15 mélangeur, ou un dispositif similaire, qui peut produire un contact physique suffisant entre des constituants qui peuvent être des constituants extrêmement visqueux pour effectuer le contact et ainsi la fonctionnalisation de la polyoléfine riche en structure syndiotactique amorphe. Dans 20 le procédé de fonctionnalisation basé sur une masse fondu, la réaction de fonctionnalisation peut être conduite à une température relativement élevée, comparativement à la même réaction d'un procédé de fonctionnalisation à base de solution ou de solvant.

25 D'autres procédés pour la fonctionnalisation du a-srPP, de préférence du a-srPPr de la présente invention, peuvent comprendre, mais à titre non limitatif, une oxydation sélective, une ozonolyse, une époxydation, etc., à la fois en solution ou en suspension (c'est-à-dire avec 30 un solvant et/ou un diluant) ou dans une masse fondu ou un mélangeur (c'est-à-dire sans solvant).

Dans la présente invention, la fonctionnalisation (par exemple la polymérisation par greffage) peut également être effectuée dans un milieu aqueux. Dans ce cas, il est 35 possible d'utiliser un ou plusieurs dispersants. Des exemples de dispersants convenables comprennent : le poly-

(acétate de vinyle) saponifié, des celluloses modifiées telles que l'hydroxyéthylcellulose et l'hydroxypropylcellulose et des composés contenant un groupe OH telles que l'acide polyacrylique et l'acide polyméthacrylique. En outre, des 5 composés qui sont utilisés dans une polymérisation usuelle en suspension aqueuse peuvent également être couramment utilisés.

La fonctionnalisation en milieu aqueux peut être effectuée en mettant en suspension le polymère, le groupe 10 fonctionnel, l'initiateur radicalaire insoluble dans l'eau et/ou le dispersant dans de l'eau, puis en chauffant le mélange. Dans ce cas, le rapport de l'eau à la somme du groupe fonctionnel est compris avantageusement dans l'intervalle de 1:0,1 à 1:200, plus avantageusement de 1:1 15 à 1:100. La température de chauffage est telle que la demi-vie de l'initiateur radicalaire va avantageusement de 0,1 à 100 heures, plus avantageusement de 0,2 à 10 heures et cette température est comprise avantageusement dans l'intervalle de 30° à 200°C, plus avantageusement de 40° à 20 150°C. Dans l'étape de chauffage, il est préféré que le mélange soit agité suffisamment de manière à être mis sous forme d'une suspension. De cette manière, la polyoléfine greffée peut être obtenue sous forme granulaire.

Le rapport pondéral du groupe fonctionnel à la 25 polyoléfine ou au mélange comprenant la polyoléfine à fonctionnaliser peut être compris de préférence dans l'intervalle de 1:01 à 1:10 000, et le rapport pondéral de l'initiateur radicalaire au groupe fonctionnel peut être compris dans l'intervalle de 0,00001 à 0,1.

De la manière précitée, la présence de groupes 30 acide libre et de phosphites dans un srPP fonctionnalisé peut avoir un effet sur la stabilité thermique du a-srPP-g-FG, en particulier en ce qui concerne le a-srPPr-g-MA. La concentration de groupes acide libre et d'autres 35 groupements pouvant avoir un effet négatif sur la

thermostabilité dans le a-srPPr-g-MA peut être réduite et/ou régulée par :

1. une régulation de la réaction, dans laquelle les matières sont mises en contact à une température et pendant une période de temps suffisantes pour garantir une réaction pratiquement totale et ainsi la consommation pratiquement totale du groupe fonctionnel ajouté (par exemple l'anhydride maléique) au cours du procédé de fonctionnalisation ;
- 10 2. un post-lavage, dans lequel le polymère fonctionnalisé est mis en contact (par exemple lavé) au moins une fois avec un solvant, avec de l'eau, avec un acide dilué, avec une base diluée ou une de leurs associations, après la réaction de fonctionnalisation ;
- 15 3. la formation d'un mélange-maître, dans laquelle un mélange-maître du polymère fonctionnalisé est produit et/ou traité de manière à être pratiquement dépourvu de groupes acide libre et/ou d'autres groupements, et dans laquelle le mélange-maître a une concentration en groupes fonctionnels anhydride maléique supérieure à celle requise dans la composition finale, et dans laquelle le mélange-maître est mélangé dans le mélange final (opération désignée également sous le nom de « dilution ») en une quantité suffisante pour produire la quantité désirée de a-srPP-FG, de préférence de a-srPPr-MA, dans le mélange final ; ou
- 20 25 30 4. un ajustement de l'humidité, dans lequel la teneur en humidité (par exemple en eau) du polymère fonctionnalisé est maintenue à une valeur qui maintient la fonctionnalité anhydre de l'anhydride (par exemple MA).

La fonctionnalisation en solution en utilisant un solvant aliphatique est un procédé préféré de fonctionnalisation

pour améliorer la thermostabilité du a-srPP-FG, de préférence du a-srPPr-g-MA.

Pour la réaction en solution, le a-srPP peut être dissous dans un solvant approprié (par exemple un solvant aromatique tel que le benzène, le toluène ou le xylène, ou un solvant aliphatique tel que l'hexane ou le cyclohexane).
5 Après chauffage de la solution contenant le a-srPP à la température désirée (par exemple comprise dans l'intervalle d'environ 60 à 150°C), un initiateur radicalaire et un groupe fonctionnel (par exemple un amide réactif et/ou l'anhydride maléique) peut être ajouté pour déclencher le procédé de greffage. Après agitation pendant un temps d'environ 30 minutes à environ 5 ou plus de 5 heures, la solution est précipitée dans un second solvant tel que
10 l'acétone pour séparer le polymère fonctionnalisé du modificateur n'ayant pas réagi. Le produit filtré peut être ensuite séché sous vide (par exemple à 120°C) pour obtenir la solution final consistant en la polyoléfine amorphe fonctionnalisée.
15

20 En conséquence, dans une forme de réalisation, le procédé de fonctionnalisation peut comprendre les étapes consistant :

25 1) à introduire un monomère oléfinique (par exemple le propylène), un catalyseur, un activateur et des constituants similaires dans un réacteur, dans l'hexane ou un mélange de solvants aliphatiques ;

2) à effectuer une polymérisation catalytique en solution ;

30 3) à entraîner le monomère ;

4) à éliminer le solvant et à sécher le produit pour produire un polymère ;

35 5) à redissoudre le polymère dans un solvant non aliphatique (par exemple le benzène, le toluène ou un solvant non hydrocarboné) pour la fonctionnalisation en solution ;

6) à effectuer une fonctionnalisation basée sur l'utilisation d'un solvant ; et

7) à éliminer le solvant utilisé dans la fonctionnalisation basée sur l'utilisation d'un solvant.

5 Dans une forme de réalisation préférée, le procédé de fonctionnalisation peut comprendre les étapes consistant :

10 1) à introduire un monomère oléfinique (par exemple le propylène), un catalyseur, un activateur et des constituants similaires dans un réacteur, dans l'hexane ou un mélange solvants aliphatiques ;

15 2) à effectuer une polymérisation catalytique en solution ;

3) à entraîner le monomère ;

15 4) à effectuer une fonctionnalisation basée sur l'utilisation d'un solvant ; et

20 5) à séparer la polyoléfine fonctionnalisée (par exemple par précipitation par addition d'un solvant, la régulation de température et/ou élimination du solvant utilisé dans la fonctionnalisation basée sur l'utilisation d'un solvant). Un tel procédé apprécié peut être mis en œuvre avec un réacteur à réservoir sous agitation continue ou un réservoir de réacteur séquentiel.

En conséquence, un procédé pour produire la polyoléfine riche en structure syndiotactique amorphe fonctionnalisée de la présente invention peut comprendre les étapes consistant :

25 1) à introduire un monomère oléfinique, un catalyseur à base de métallocène et un activateur dans un réacteur, dans un solvant aliphatique ;

30 2) à effectuer une polymérisation catalytique en solution du monomère oléfinique dans le réacteur pour produire une polyoléfine riche en structure syndiotactique amorphe ;

35 3) à éliminer le monomère par entraînement pour éliminer le monomère oléfinique n'ayant pas réagi ;

4) à effectuer une polymérisation basée sur l'utilisation d'un solvant, comprenant la mise en contact de la polyoléfine riche en structure syndiotactique amorphe avec un groupe fonctionnel en présence d'un initiateur radicalaire dans le solvant aliphatique utilisé dans l'étape de polymérisation en solution, à une température et pendant une période de temps suffisantes pour produire la polyoléfine riche en structure syndiotactique amorphe fonctionnalisée ; et facultativement,

10 5) à effectuer la précipitation de la polyoléfine riche en structure syndiotactique amorphe fonctionnalisée par addition d'un solvant tel que l'acétone et/ou élimination du solvant aliphatique.

Il est souhaitable de fonctionnaliser des
15 homopolymères et copolymères à base de propylène en solution pour une meilleure régulation du processus chimique de fonctionnalisation. Il est en outre souhaitable dans certaines applications que le polymère fonctionnalisé puisse être délivré à l'application cible - par exemple un apprêt pour un amortisseur TPO - en solution.

La fonctionnalisation en masse fondu fait intervenir un procédé similaire au procédé en solution, sauf qu'aucun solvant n'est nécessaire, la réaction s'effectue dans un dispositif de mélange (par exemple une extrudeuse ou un mélangeur Brabender) et la température peut être supérieure à celle utilisée dans le procédé à base de solvant. En conséquence, un procédé pour produire la polyoléfine riche en structure syndiotactique amorphe fonctionnalisée de la présente invention peut comprendre
20 les étapes consistant :

A. à introduire une masse fondu comprenant une polyoléfine riche en structure syndiotactique amorphe, un groupe fonctionnel et un initiateur radicalaire dans un dispositif de mélange ; et

35 B. à mettre en contact ladite masse fondu dans ledit dispositif de mélange à une température et pendant

une période de temps suffisantes pour produire la polyoléfine riche en structure syndiotactique amorphe fonctionnalisée.

5 Dans une forme de réalisation préférée, le procédé peut comprendre les étapes consistant :

- A. à introduire une masse fondues comprenant un polypropylène riche en structure syndiotactique amorphe, de l'anhydride maléique et un peroxyde organique servant d'initiateur radicalaire dans un dispositif de mélange ; et
- 10 B. à mettre en contact la masse fondues dans le dispositif de mélange à une température et pendant une période de temps suffisantes pour produire le a-srPP-g-MA de la présente invention.

15 Dans une forme de réalisation préférée, dans laquelle une nanoargile peut être ajoutée au polymère, un procédé pour la production d'une polyoléfine riche en structure syndiotactique amorphe fonctionnalisée peut comprendre les étapes consistant :

20 A. à introduire une masse fondues comprenant une polyoléfine riche en structure syndiotactique amorphe, un groupe fonctionnel, une nanoargile facultative et un initiateur radicalaire dans un dispositif de mélange ;

25 B. à mettre en contact ladite masse fondues et la nanoargile facultative dans ledit dispositif de mélange à une température et pendant une période de temps suffisantes pour produire ladite polyoléfine riche en structure syndiotactique amorphe fonctionnalisée, ladite polyoléfine riche en structure syndiotactique amorphe comprenant plus d'environ 50 % en poids d'alpha-oléfines en C₃ à C₄₀ ;

30 environ 50 % à moins d'environ 80 % de dyades r, sur la base du nombre total de dyades r et m présentes dans la polyoléfine ;

35 et ayant une chaleur de fusion égale ou inférieure à 10 J/g suivant le mode opératoire décrit dans la norme ASTM E 794-85.

De préférence, le procédé comprend le cas où la polyoléfine riche en structure syndiotactique amorphe a en outre une teneur en cendre égale ou inférieure à 1 % en poids et/ou le cas où la polyoléfine riche en structure syndiotactique amorphe fonctionnalisée est un polypropylène riche en structure syndiotactique amorphe fonctionnalisé avec de l'anhydride maléique et/ou comprend en outre l'addition d'une nanoargile après ladite étape de mise en contact B.

10 **Applications comprenant les polymères de l'invention**

La polyoléfine riche en structure syndiotactique amorphe, de préférence le polypropylène riche en structure syndiotactique amorphe, et la polyoléfine riche en structure syndiotactique amorphe fonctionnalisée, de préférence le polypropylène riche en structure syndiotactique amorphe fonctionnalisé, plus avantageusement le polypropylène riche en structure syndiotactique amorphe fonctionnalisé avec de l'anhydride maléique, peuvent être utilisées dans un certain nombre d'applications. Des exemples comprennent des pièces moulées par injection, des films, des stratifiés, des substrats, d'autres articles manufacturés et l'utilisation comme agent de compatibilité dans la formation de divers articles à partir d'une association de matières recyclées, de matières pures ou bien de ces deux types de matières.

Les pièces moulées par injection comprennent divers articles manufacturés produits par moulage par injection, comme cela est connu de l'homme de l'art. Les films comprennent des films produits par soufflage en masse fondu, des films extrudés, des films coulés, etc. Les stratifiés comprennent une ou plusieurs couches, avec ou sans additifs supplémentaires et/ou autres matières placés entre les couches de stratifié. Les substrats peuvent être non polaires ou polaires et peuvent être influencés par l'incorporation de groupes fonctionnels dans les

polyoléfines riches en structure syndiotactique amorphes fonctionnalisées de la présente invention.

Le polymère de la présente invention peut comprendre également un mélange-maître. Dans une forme de réalisation, le mélange-maître peut comprendre la polyoléfine riche en structure syndiotactique amorphe décrite ci-dessus, de préférence le polypropylène riche en structure syndiotactique amorphe, et/ou la polyoléfine riche en structure syndiotactique amorphe fonctionnalisée décrite ci-dessus, de préférence le polypropylène riche en structure syndiotactique amorphe fonctionnalisé, plus avantageusement le polypropylène riche en structure syndiotactique amorphe fonctionnalisé avec de l'anhydride maléique. Le mélange-maître peut comprendre également divers autres additifs et/ou d'autres constituants en accord avec l'utilisation finale, de telle sorte que la matière dans le mélange-maître puisse être « diluée » lors d'une utilisation finale particulière.

Le caractère amorphe de la polyoléfine riche en structure syndiotactique, de préférence du polypropylène riche en structure syndiotactique amorphe, et de la polyoléfine riche en structure syndiotactique amorphe fonctionnalisée, de préférence du polypropylène riche en structure syndiotactique amorphe fonctionnalisé, plus avantageusement du polypropylène riche en structure syndiotactique amorphe fonctionnalisé avec de l'anhydride maléique, permet d'utiliser la présente invention sous forme liquide, de préférence à l'état dissous dans un solvant approprié. Pour cette raison, le polymère de la présente invention peut être atomisé et/ou appliqué par pulvérisation à un substrat par des techniques connues de l'homme de l'art.

Formulations de polymères

La polyoléfine riche en structure syndiotactique amorphe, de préférence le polypropylène riche en structure syndiotactique amorphe, et la polyoléfine riche en structure syndiotactique amorphe fonctionnalisée, de préférence le polypropylène riche en structure syndiotactique amorphe fonctionnalisé, plus avantageusement le polypropylène riche en structure syndiotactique amorphe fonctionnalisé avec de l'anhydride maléique, peuvent être utilisées sous forme d'un mélange en association avec un additif, de préférence au moins un ou plusieurs additifs. Le polymère de la présente invention peut ainsi être utilisé comme additif, comme adhésif ou comme polymère de base dans un mélange adhésif. De la manière utilisée dans le présent mémoire, un additif peut être n'importe quelle matière ou association de matières qui facilite, améliore, modifie ou retarde les propriétés physiques du mélange polymère, ou qui facilite l'utilisation de la polyoléfine riche en structure syndiotactique amorphe, de préférence du polypropylène riche en structure syndiotactique amorphe, et/ou de la polyoléfine riche en structure syndiotactique amorphe fonctionnalisée, de préférence du polypropylène riche en structure syndiotactique amorphe fonctionnalisé, plus avantageusement du polypropylène riche en structure syndiotactique amorphe fonctionnalisé avec de l'anhydride maléique, de la présente invention.

Des additifs pouvant être utilisés convenablement dans la présente invention peuvent comprendre un ou plusieurs polymères en C₂ à C₄₀, des élastomères, des copolymères statistiques, des copolymères résistant au choc, des polymères fonctionnels, des agents d'adhésivité, des agents de réticulation, des antioxydants, des agents neutralisants, des agents de nucléation, des charges, des activateurs d'adhérence, des huiles, des plastifiants, des cires, des polymères de bas poids moléculaire, des polymères d'esters et/ou d'autres additifs.

Polymères en C₂ à C₄₀

Dans une forme de réalisation, un additif peut comprendre divers polymères polyoléfiniques en C₂ à C₄₀ (« polymères ») seuls ou en mélange avec d'autres polymères et/ou additifs. En conséquence, l'additif peut comprendre un polymère discret unique, ou un mélange de polymères discrets. De tels mélanges peuvent comprendre deux ou plus de deux polyoléfines telles que des copolymères polypropylène-polyéthylène, deux ou plus de deux copolymères de polypropylène, dans lesquels chacun des constituants du mélange de polymères se qualifierait individuellement comme additif.

Dans une forme de réalisation préférée, l'additif comprend un polyéthylène produit au moyen d'un métallocène (mPE) et/ou un polypropylène produit au moyen d'un métallocène (mPPr). Les homopolymères ou copolymères de mPE et mPPr sont produits habituellement en utilisant des catalyseurs mono- ou bis-cyclopentadiényliques de métaux de transition en association avec un activateur du type alumoxane et/ou un anion non coordinant en solution, en suspension ou en phase haute pression ou en phase gazeuse. Le catalyseur et l'activateur peuvent être fixés sur un support ou non fixés sur un support et les noyaux cyclopentadiényle peuvent être substitués ou non substitués. Plusieurs produits du commerce préparés avec ces associations catalyseur/activateur sont disponibles dans le commerce auprès d'ExxonMobil Chemical Company à Baytown, Texas sous les noms commerciaux EXCEED™, ACHIEVE™ et EXACT™. Pour plus d'information concernant les procédés et les catalyseurs/activateurs pour produire ces homopolymères et copolymères de mPE, voir les documents WO 94/26 816 ; WO 94/03 506 ; EPA 277 003 ; EPA 277 004 ; le brevet des Etats-Unis d'Amérique N° 5 153 175 ; le brevet des Etats-Unis d'Amérique N° 5 198 401 ; le brevet des Etats-Unis d'Amérique N° 5 240 894 ; le brevet des Etats-Unis d'Amérique N° 5 017 714 ; CA 1 268 753 ; le brevet des Etats-Unis d'Amérique N° 5 324 800 ; le document EPA

129 368 ; le brevet des Etats-Unis d'Amérique N° 5 264 405 ; le document EPA 520 732 ; le document WO 9 200 333 ; le brevet des Etats-Unis d'Amérique N° 5 096 867 ; le brevet des Etats-Unis d'Amérique 5 N° 5 507 475 ; le document EPA 426 637 ; le document EPA 573 403 ; le document EPA 520 732 ; le document EPA 495 375 ; les documents EPA 500 944 ; 570 982 ; les documents WO 91/09 882 ; WO 94/03 506 et le brevet des Etats-Unis d'Amérique N° 5 055 438.

10 Dans une autre forme de réalisation, l'additif comprend un homopolypropylène, un propylène copolymérisé avec une proportion allant jusqu'à 50 % en poids d'éthylène ou d'une alpha-oléfine en C₄ à C₂₀, un polypropylène isotactique, un polypropylène hautement isotactique (par 15 exemple comprenant plus d'environ 50 % de pentades m), un polypropylène syndiotactique, un copolymère statistique de propylène et d'éthylène et/ou de butène et/ou d'hexène, un polybutène, un polymère éthylène-acétate de vinyle, le polyéthylène basse densité (masse volumique comprise dans 20 l'intervalle de 0,915 à moins de 0,935 g/cm³), un polyéthylène linéaire basse densité, un polyéthylène ultra-basse densité (masse volumique comprise dans l'intervalle de 0,86 à moins de 0,90 g/cm³), un polyéthylène très basse densité (masse volumique comprise dans l'intervalle de 0,90 à moins de 0,915 g/cm³), un polyéthylène moyenne densité (masse volumique comprise dans l'intervalle de 0,935 à moins de 0,945 g/cm³), un polyéthylène haute densité (masse volumique comprise dans l'intervalle de 0,945 à 0,98 g/cm³), un polymère éthylène-acétate de vinyle, un 25 polymère éthylène-acétate de méthyle, des copolymères d'acide acrylique, le poly-(méthacrylate de méthyle) ou n'importe quels autres polymères polymérisables par un procédé radicalaire haute pression, le poly-(chlorure de vinyle), le polybutène-1, le polybutène isotactique, des 30 résines de ABS, des élastomères tels que le caoutchouc éthylène-propylène (EPR), le EPR vulcanisé, le EPDM, des 35

élastomères copolymères séquencés tels que le SBS, des Nylons (polyamides), des polycarbonates, des résines de PET, le polyéthylène réticulé, des copolymères d'éthylène et d'alcool vinylique (EVOH), des polymères de monomères 5 aromatiques tels que le polystyrène, des poly-1-esters, des copolymères greffés de manière générale, un homopolymère ou des copolymères de polyacrylonitrile, des polyamides thermoplastiques, le polyacétal, le poly-(fluorure de vinylidine) et d'autres élastomères fluorés, des 10 polyéthylèneglycols et le polyisobutylène.

D'autres copolymères de propylène appréciés utiles dans la présente invention comme additifs sont décrits en détail comme « second constituant polymère (SPC) » dans les demandes des Etats-Unis d'Amérique 15 simultanément pendantes USSN N° 60/133 966 déposée le 13 mai 1999 et USSN 60/342 854 déposée le 29 juin 1999, et sont décrits plus en détail comme « copolymère propylène-oléfine » dans le document USSN 90/346 460 déposé le 1^{er} juillet 1999, ces documents étant incorporés dans leur 20 intégralité à titre de référence au présent mémoire à des fins de pratique des Etats-Unis d'Amérique.

Dans une forme de réalisation préférée, l'additif peut comprendre du propylène, un ou plusieurs comonomères (tels que l'éthylène, des alpha-oléfines ayant 4 à 8 atomes 25 de carbone et des styrènes) et éventuellement un ou plusieurs α , ω diènes. La quantité de diènes est avantageusement non supérieure à environ 10 % en poids, plus avantageusement non supérieure à environ 5 % en poids. Les diènes appréciés comprennent ceux utilisés pour la 30 vulcanisation de caoutchoucs éthylène-propylène, de préférence l'éthylidène-norbornène, le vinyl-norbornène, le dicyclopentadiène et le 1,4-hexadiène (disponibles auprès de DuPont Chemicals).

Dans une forme de réalisation, l'additif peut 35 comprendre deux ou plus de deux copolymères de polypropylène, dont chacun diffère de préférence par la

teneur en α -oléfine, l'un comprenant 7 à 13 % en moles d' α -oléfine, tandis que l'autre comprend 14 à 22 % en moles d' α -oléfine. L' α -oléfine préférée est l'éthylène. Il est considéré que l'utilisation de deux constituants polymère 5 conduit à des améliorations bénéfiques des propriétés d'allongement en traction des mélanges finals.

Des polymères pouvant être utilisés convenablement dans la présente invention comme additifs comprennent également un homopolymère ou copolymère en C₃ à C₄₀ riche en structure syndiotactique amorphe et/ou un homopolymère ou copolymère en C₃ à C₄₀ riche en structure syndiotactique au moins partiellement cristallin. Une polyoléfine au moins partiellement cristalline est définie en tant que copolymère ou homopolymère polyoléfinique ayant 10 une solubilité d'au moins 10 % en poids dans le xylène ou le toluène à température ambiante. De préférence, l'additif comprend une polyoléfine riche en structure syndiotactique, soluble à 15 % en poids, de préférence à 20 % en poids, de préférence à 25 % en poids, de préférence à 30 % en poids, 15 de préférence à 35 % en poids, de préférence à 40 % en poids, de préférence à 45 % en poids, de préférence à 50 % en poids, de préférence à 55 % en poids, de préférence à 60 % en poids, de préférence à 65 % en poids, de préférence à 70 % en poids, de préférence à 75 % en poids, de préférence à 80 % en poids, de préférence à 85 % en poids, 20 de préférence à 90 % en poids, de préférence à 95 % en poids dans le xylène ou le toluène à température ambiante. Encore plus avantageusement, la polyoléfine riche en structure syndiotactique de l'additif précité comprend un 25 polymère comprenant au moins environ 80 % de dyades [r]. De préférence, au moins environ 85 % de dyades [r], une 30 polypropylène riche en structure syndiotactique au moins partiellement cristallin (srPPr).

Le polypropylène riche en structure syndiotactique au moins partiellement cristallin (srPPr) peut être défini dans le présent mémoire en tant que 35 polymère comprenant au moins environ 80 % de dyades [r]. De préférence, au moins environ 85 % de dyades [r], une

proportion d'au moins environ 90 % de dyades [r] étant plus appréciée, une proportion d'au moins environ 95 % de dyades [r] étant plus avantageuse, une proportion d'au moins environ 99 % de dyades [r] étant encore plus appréciée.

5 L'additif peut également comprendre au moins une polyoléfine riche en structure syndiotactique au moins partiellement cristalline comprenant un polypropylène comme polymère de base, avec d'autres alpha-oléfines comprenant l'éthylène (C₂) et des alpha-oléfines en C₄ à C₄₀. Des
10 exemples d'alpha-oléfines comprennent le butène-1, le pentène-1, l'hexène-1, l'heptène-1, l'octène-1, le nonène-1, le décène-1, l'undécène-1, le dodécène-1, le tridécène-1, le pentadécène-1, l'hexadécène-1, l'heptadécène-1, l'octadécène-1 et des oléfines ramifiées comprenant le 3-
15 méthylbutène-1, le 4-méthylpentène-1, et le 4,4-diméthylpentène-1.

La quantité des autres alpha-oléfines, lorsqu'elles sont présentes dans le polypropylène riche en structure syndiotactique au moins partiellement cristallin, peut être supérieure à 0,001 % en poids, sur la base du poids total du polymère. Avantageusement, la quantité des autres alpha-oléfines est supérieure ou égale à environ 0,1 % en poids, plus avantageusement supérieure ou égale à environ 1 % en poids. Les autres alpha-oléfines peuvent également être présentes dans le polymère de base en une proportion approximativement égale ou inférieure à 50 % en poids. Avantageusement, la quantité des autres alpha-oléfines est inférieure ou égale à environ 20 % en poids, plus avantageusement inférieure ou égale à environ 10 % en poids dans le polymère de base.

Elastomères

Dans une autre forme de réalisation, l'additif peut comprendre un élastomère. Des exemples d'élastomères convenables comprennent un ou plusieurs copolymères de polypropylène ayant des propriétés élastiques. De tels copolymères de propylène appréciés ayant des propriétés

élastiques peuvent être préparés suivant les modes opératoires figurant dans le document WO 02/36 651 qui est incorporé à titre de référence au présent mémoire. De manière similaire, l'additif peut comprendre des polymères correspondant à ceux décrits dans les documents WO 03/040 202, WO 03/040 095, WO 03/040 201, WO 03/040 233 et/ou WO 03/040 442. En outre, l'additif peut comprendre des polymères correspondant à ceux décrits dans les documents EP 1 233 191 et US 6 525 157.

Des copolymères de propylène appréciés ayant des propriétés élastomères comprennent ceux préparés par polymérisation du propylène avec une alpha-oléfine en C₂ ou C₄ à C₂₀, de préférence le propylène et l'éthylène en présence d'un catalyseur à base de métallocène chirale avec un activateur et éventuellement un accepteur. Le comonomère utilisé avec le propylène peut être linéaire ou ramifié. Des alpha-oléfines linéaires appréciées comprennent l'éthylène (en C₂) et des alpha-oléfines en C₄ à C₈. Des exemples d'α-oléfines appréciées comprennent l'éthylène, le 1-butène, le 1-hexène et le 1-octène, l'éthylène ou le 1-butène étant encore plus avantageux. Des α-oléfines ramifiées appréciées comprennent le 4-méthyl-1-pentène, le 3-méthyl-1-pentène et le 3,5,5-triméthyl-1-hexène.

Les additifs appréciés comprenant des copolymères de propylène ayant des propriétés élastomères peuvent avoir une teneur moyenne en propylène, sur base molaire, d'environ 68 % à environ 92 %, plus avantageusement d'environ 75 % à environ 91 %, encore plus avantageusement d'environ 78 % à environ 88 %, de préférence d'environ 80 % à environ 88 %. Le reste du copolymère peut consister en une ou plusieurs α-oléfines spécifiées ci-dessus et éventuellement de petites quantités d'un ou plusieurs monomères diéniques. De préférence, le copolymère de polypropylène comprend de l'éthylène comme comonomère en une quantité comprise dans l'intervalle d'environ 8 à 32 % en moles d'éthylène, plus avantageusement d'environ 9 à

environ 25 % en moles d'éthylène, encore plus avantageusement d'environ 12 à environ 22 % en moles d'éthylène et de préférence d'environ 13 à 20 % en moles d'éthylène.

5 L'utilisation d'un catalyseur à base de métallocène chiral pour produire ces copolymères de propylène ayant des propriétés élastomères garantit que le groupe méthyle des résidus propylène possède de manière prédominante la même tacticité. Une configuration syndiotactique et une configuration isotactique du propylène sont possibles, les polymères isotactiques étant particulièrement appréciés. La tacticité des résidus propylène conduit à une cristallinité dans les polymères.
10 En ce qui concerne les polymères des additifs de la présente invention, les faibles degrés de cristallinité dans le copolymère de polypropylène peuvent être dérivés d'un polypropylène isotactique obtenu en incorporant des comonomères alpha-oléfiniques répondant à la description précitée.

15 20 Des additifs particulièrement appréciés comprenant des copolymères de propylène ayant des propriétés élastomères comprennent des copolymères de propylène semi-cristallins ayant de préférence :

25 1. une chaleur de fusion d'environ 0,5 J/g à environ 25 J/g, plus avantageusement d'environ 1 J/g à environ 20 J/g, et de préférence d'environ 1 J/g à environ 15 J/g ; et/ou

30 35 2. une cristallinité d'environ 0,25 % à environ 15 %, plus avantageusement d'environ 0,5 % à environ 13 %, et de préférence d'environ 0,5 % à environ 11 %. (La cristallinité du copolymère de polypropylène est exprimée en termes d'un pourcentage de cristallinité. L'énergie thermique pour l'ordre le plus élevé du polypropylène est estimée être égale à 189 J/g à des fins d'utilisation dans la présente invention. Cela signifie que, pour une

utilisation dans la présente invention, il est considéré qu'une cristallinité de 100 % correspond à 189 J/g) ; et/ou

3. un point de fusion ou une transition de fusion large unique. (Un échantillon du copolymère de 5 polypropylène peut présenter un ou plusieurs pics de fusion secondaires adjacents à un pic principal ; cependant, aux fins de la présente invention, ces pics sont considérés conjointement en tant qu'un point de fusion unique ou une transition de fusion unique) ; et/ou

10 4. un point de fusion compris dans l'intervalle d'environ 25°C à environ 75°C, avantageusement dans l'intervalle d'environ 25°C à environ 65°C, plus avantageusement dans l'intervalle d'environ 30°C à environ 15 60°C. (Il est considéré que le plus élevé des pics de transition de fusion correspond au point de fusion) ; et/ou

5. une moyenne en poids du poids moléculaire de 10 000 à 5 000 000 g/cm³, de préférence 80 000 à 500 000 ; et/ou

20 6. une DMP (Mw/Mn) comprise dans l'intervalle de 1,5 à 40,0, plus avantageusement d'environ 1,8 à 5 et de préférence de 1,8 à 3 ; et/ou

25 7. une viscosité Mooney ML (1 + 4) à 125°C inférieure à 100, plus avantageusement inférieure à 75, encore plus avantageusement inférieure à 60, de préférence inférieure à 30.

D'autres élastomères convenables à des fins d'utilisation dans la présente invention comprennent tous les caoutchoucs naturels et caoutchoucs synthétiques, comprenant ceux définis dans la norme ASTM D 1566. Dans une 30 forme de réalisation préférée, les élastomères peuvent être des compositions rendues tenaces avec du caoutchouc. Dans une forme de réalisation particulièrement appréciée, la composition rendue tenace avec du caoutchouc est un système à deux (ou plus de deux) phases dans lequel le caoutchouc 35 est une phase discontinue dans une phase continue comprenant la polyoléfine riche en structure syndiotactique

amorphe fonctionnalisée. Des exemples d'élastomères appréciés comprennent un caoutchouc éthylène-propylène, un caoutchouc éthylène-propylène-monomère diénique, un caoutchouc néoprène, des caoutchoucs copolymère séquencé 5 styrénique (comprenant des caoutchoucs SI, SIS, SB, SBS, SIBS, SEBS, SEPS, etc. (S désigne le styrène, I désigne l'isoprène, B désigne le butadiène, EB désigne l'éthylène-butylène, EP désigne l'éthylène-propylène), le caoutchouc butyle, le caoutchouc halogénobutyle, des copolymères 10 d'isobutylène et d'un para-alkylstyrène, des copolymères halogénés d'isobutylène et d'un para-alkylstyrène.

Copolymères statistiques

Dans une autre forme de réalisation, l'additif peut comprendre un copolymère statistique. Des copolymères 15 statistiques pouvant être utilisés convenablement dans la présente invention peuvent être produits en copolymérisant du propylène dans un procédé en réacteur unique avec d'autres monomères tels que l'éthylène, le butène et des alpha-oléfines supérieures, dont la plus courante est 20 l'éthylène. La teneur en éthylène de ces copolymères servant d'additifs est comprise de préférence dans l'intervalle de 3 à 4 % en moles jusqu'à 14 à 17 % en moles, de préférence de 1 % en moles à 20 % en moles.

Des exemples de copolymères statistiques 25 convenables comprennent également des copolymères de propylène cristallisables statistiques ayant une distribution de composition étroite. La distribution de composition intermoléculaire du polymère peut être déterminée par fractionnement thermique dans un solvant tel 30 qu'un hydrocarbure saturé, par exemple l'hexane ou l'heptane. Avec une distribution de composition étroite, cela signifie qu'une proportion d'approximativement 75 % en poids, et plus avantageusement de 85 % en poids, du polymère est isolée sous forme d'une ou deux fractions 35 solubles adjacentes, le reste du polymère étant présent dans les fractions immédiatement précédentes ou suivantes.

Ainsi, dans un copolymère ayant une distribution de composition étroite, chacune de ces fractions peut avoir une composition (teneur en éthylène en % en poids) avec une différence non supérieure à 20 % (par rapport à chaque autre) et plus avantageusement 10 % (par rapport à chaque autre) de la teneur moyenne en éthylène, en % en poids, du copolymère de polypropylène.

La longueur et la distribution des séquences de propylène stérorégulières dans les copolymères de polypropylène cristallisables synthétiques préférés sont en accord avec une copolymérisation statistique substantiellement aléatoire, dans laquelle la longueur et la distribution de la séquence sont proportionnelles aux rapports de réactivité de copolymérisation. L'expression « substantiellement aléatoire » signifie que le rapport de réactivité du copolymère est généralement égal ou inférieur à 1. Dans des structures stéréoséquencées, la longueur moyenne des séquences de polypropylène peut être supérieure à celle des copolymères substantiellement aléatoires ayant une composition similaire, à l'opposé de polymères ayant une structure stéréoséquencée possédant une distribution des séquences de polypropylène en accord avec des structures séquencées plutôt qu'une distribution statistique substantiellement aléatoire. Les rapports de réactivité et la distribution de séquence du polymère peuvent être déterminés par ^{13}C -RMN, ce qui localise les résidus éthylène en rapport avec les résidus propylène adjacents. Le copolymère cristallisables ayant le caractère aléatoire requis et une distribution de composition étroite, apte à l'utilisation comme additif dans la présente invention, est de préférence préparé en utilisant (1) un catalyseur à site unique et (2) un réacteur de polymérisation à réservoir sous agitation à écoulement continu à mélange efficace qui permet un seul environnement de polymérisation pour pratiquement la totalité des chaînes polymères des copolymères de polypropylène préférés.

Copolymères résistant aux chocs

Dans une autre forme de réalisation, l'additif peut comprendre un ou plusieurs copolymères résistant aux chocs, appelé également copolymère hétérophasique ou 5 copolymère séquencé. Des copolymères résistant aux chocs pouvant être utilisés convenablement dans la présente invention peuvent être définis en tant qu'un mélange de PP isotactique et d'un élastomère tel qu'un caoutchouc éthylène-propylène. Dans une forme de réalisation préférée, 10 le mélange de copolymères résistant aux chocs est présent dans un système à deux (ou plus de deux) phases dans lequel le copolymère résistant aux chocs est une phase discontinue dans la composition d'adhésif et le a-srPP-g-FG, et/ou d'autres additifs répondant à la description précitée, 15 représentent la phase continue.

Polymères fluxionnels

Dans une autre forme de réalisation, l'additif peut comprendre un ou plusieurs polymères produits avec un catalyseur appelé « catalyseur fluxionnel ». Ces polymères 20 sont désignés dans le présent mémoire sous le nom de « polymères fluxionnels », désignant des copolymères isotactiques linéaires ayant une structure d'une ou plusieurs oléfines en C₂ à C₂₀, dont l'isotacticité due à la distribution statistique des erreurs stéréoscopiques de la 25 chaîne polymère est comprise dans l'intervalle de 25 à 60 % de la concentration en pentades [mmmm]. La détermination de la concentration en pentades peut être effectuée en utilisant, par exemple, le procédé de J. A. Ewen, « Catalytic Polymerization of Olefins », (le procédé 30 d'Ewan) ; et Ed. T. Keii, K. Soga ; Kodanska Elsevier Pub. ; Tokyo, 1986, pages 271 et suivantes.

Des polymères fluxionnels convenables à des fins d'utilisation comme additifs comprennent ceux décrits dans le brevet des Etats-Unis d'Amérique N° 6 555 643, où il est 35 essentiel que les erreurs stéréoscopiques soient situées dans la chaîne polymère proprement dite de telle sorte

qu'il en résulte une concentration spécifique en pentades. De préférence, les polymères fluxionnels ont une concentration en pentades [rmmm] présentant un maximum de 2,5 % de l'aire de pentades totale, avec une concentration 5 en pentades [rmmm] pratiquement nulle (c'est-à-dire manquant totalement).

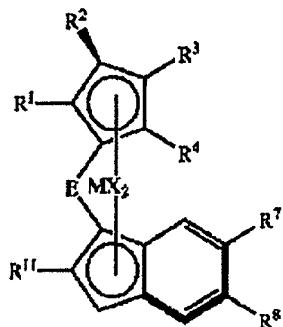
La concentration totale de pentades [rrrr] et [rrrm] dans les polymères fluxionnels convenables peut être supérieure à la concentration en pentades [rmmm]. Dans une 10 forme de réalisation préférée, les polymères fluxionnels sont des polymères isotactiques linéaires ayant une moyenne en poids du poids moléculaire de 100 000 à 800 000 g/mol, avantageusement de 110 000 à 500 000 g/mol et plus avantageusement de 120 000 à 300 000 g/mol. La distribution 15 des poids moléculaires Mw/Mn des polymères suivant cette forme de réalisation préférée peut être comprise dans l'intervalle d'environ 1,2 à 3,5. Des polymères fluxionnels convenables peuvent avoir une température de transition vitreuse Tg de - 50°C à + 30°C, de préférence de - 20°C à + 20 10°C, de la manière déterminée par DSC.

Les polymères fluxionnels préférés comprennent des polymères isotactiques linéaires comprenant une ou plusieurs oléfines en C₂ à C₂₀. De préférence, l'oléfine est un alc-1-ène en C₃ à C₂₀, tel que le propène, le 1-butène, 25 le 2-butène, le 1-pentène, le 1-hexène, le 1-octène, le 1-nonène, le 1-décène, le 1-dodécène, le 1-hexadécène, le 1-octadécène et le 1-eicosène ou une cyclooléfine en C₅ à C₂₀, par exemple le cyclopentène, le cyclohexène, le norbornadiène et ses dérivés, le polypropylène étant 30 particulièrement apprécié. Des copolymères également appréciés sont des copolymères préparés à partir du propylène et d'une oléfine ou cyclooléfine en C₄ à C₂₀.

Les polymères fluxionnels préférés sont essentiellement solubles dans le toluène à une température 35 de 20 à 80°C. En outre, ces polymères présentent un comportement élastique distinct dans un essai de résistance

à la traction, présentant un plateau de caoutchouc-matière élastique distinct par comparaison avec un comportement d'écoulement ou la rupture du polymère (voir la figure 1 du brevet des Etats-Unis d'Amérique N° 6 555 643). Des 5 polymères fluxionnels convenables peuvent posséder également une température de fusion de cristallisation, mesurée au moyen de la « calorimétrie à balayage différentiel » (DSC) dans l'intervalle de - 50°C à 150°C. Des polymères fluxionnels convenables diffèrent nettement 10 en ce qui concerne leur comportement élastique-thermoplastique de l'état de la technique, c'est-à-dire des polymères décrits dans, par exemple, le document EP 0 707 016 A1.

En conséquence, les polymères fluxionnels 15 comprennent ceux produits en utilisant le catalyseur fluxionnel de formule générale :



dans laquelle M représente un métal choisi dans le groupe 20 consistant en titane, zirconium, hafnium, vanadium, niobium et tantale ; X représente un halogène ou un groupe alkyle en C₁ à C₅, aryle ou benzyle ; R¹, R², R³, R⁴, R⁶ et R⁷ représentent un groupe alkyle en C₁ à C₁₀ linéaire ou ramifié, un groupe cycloalkyle en C₅ à C₇, qui peut lui-même 25 porter un ou plusieurs résidus alkyle en C₁ à C₆ comme substituants, un groupe aryle en C₆ à C₁₈, arylalkyle ou alkylaryle, auquel cas R¹, R², R³, R⁴ et R⁶, R⁷, de nouveau, peuvent être intégrés partiellement ou simultanément dans

des noyaux cycloalkyle ou aryle en C₅ à C₇ condensés à ceux-ci.

Dans le cas du métallocène répondant à la formule précitée, il est essentiel que l'atome de carbone N° 7 de 5 groupe indényle adjacent à l'atome de carbone substitué par le résidu R7 et l'atome de carbone N° 4 de groupe indényle adjacent à l'atome de carbone substitué par le résidu R6 soient seulement substitués par l'hydrogène, ce qui donne 10 un catalyseur qui est particulièrement avantageux pour préparer des élastomères isotactiques conformément à la présente invention. Des motifs structuraux de pontage E convenables sont des motifs --CH₂ CH₂--, --CH₂ CH₂ CH₂--, 15 --CH₂ CH₂ CH₂ CH₂--, --CR9 R10--, --SiR9 R10--, et --GeR9 R10--, dans lesquels R9 et R10 représentent un groupe alkyle en C₁ à C₈, un groupe cycloalkyle ou aryle en C₄ à C₇ et R9 et R10 sont capables d'être joints l'un à l'autre pour former une structure cyclique.

Agents d'adhésivité

Les additifs peuvent comprendre également des agents d'adhésivité. Des exemples d'agents d'adhésivité convenables peuvent être choisis dans le groupe consistant en des résines hydrocarbonées aliphatiques, des résine hydrocarbonées aliphatiques à modification aromatique, des résines de polycyclopentadiène hydrogénées, des résines de 20 polycyclopentadiène, des gommes-résines, des esters de gommes-résines, des résines de bois, des esters de résines de bois, des résines du tallöl, des esters de résines du tallöl, des polyterpènes, des polyterpènes à modification 25 aromatique, des résines phénoliques terpéniques, des résines de polycyclopentadiène hydrogénées à modification aromatique, une résine aliphatique hydrogénée, des résines aromatiques-aliphatiques hydrogénées, des terpènes hydrogénés, des terpènes modifiés, des acides résiniques hydrogénés et des esters de colophane hydrogénés. Dans 30 certaines formes de réalisation, l'agent d'adhésivité peut être hydrogéné.

Dans d'autres formes de réalisation, l'agent d'adhésivité peut être non polaire, ce qui signifie que l'agent d'adhésivité est pratiquement dépourvu de monomères ayant des groupes polaires. De préférence, les groupes 5 polaires ne sont pas présents ; cependant, s'ils sont présents, ils ne sont de préférence pas présents en une quantité supérieure à 5 % en poids et ils sont présents de préférence en une quantité non supérieure à 2 % en poids, encore plus avantageusement non supérieure à 0,5 % en 10 poids. Dans certaines formes de réalisation, l'agent d'adhésivité peut avoir un point de ramollissement par la méthode bille et anneau, mesuré suivant la norme ASTM E-28, dans l'intervalle de 80° à 150°, de préférence de 100°C à 130°. Dans une autre forme de réalisation, la résine est 15 liquide et a un point de ramollissement par la méthode bille et anneau comprise dans l'intervalle de 10 à 70°C.

L'agent d'adhésivité peut représenter une proportion d'environ 1 à environ 80 % en poids, sur la base du poids de la composition d'adhésif, plus avantageusement 20 de 2 à 40 % en poids, encore plus avantageusement de 3 à 30 % en poids.

Les additifs préférés comprennent des résines hydrocarbonées utilisées comme agents d'adhésivité ou modificateurs, qui comprennent :

25 1. Des résines telles que des résines terpéniques en C₅/C₆, des résines terpéniques de styrène, des résines terpéniques d'alpha-méthylstyrène, des résines terpéniques en C₉, des résines en C₅/C₆ à modification aromatique, des résines cycliques à modification aromatique, des résines à 30 base de dicyclopentadiène à modification aromatique ou leurs mélanges. Des résines appréciées supplémentaires comprennent celles décrites dans les documents WO 91/07 472, US 5 571 867, US 5 171 793 et US 4 078 132. Ces résines peuvent être obtenues par polymérisation cationique 35 de compositions contenant un ou plusieurs des monomères suivants : des dioléfines en C₅ (telles que le 1,3-

pentadiène, l'isoprène, etc.) ; des oléfines en C₅ (telles que les 2-méthylbutènes, le cyclopentène, etc.) ; des oléfines en C₆ (telles que l'hexène) des monomères vinylaromatiques en C₉, (tels que le styrène, l'alpha-méthylstyrène, le vinyltoluène, l'indène, le méthylindène, etc.) ; des monomères cycliques (tels que le dicyclopentadiène, le méthylidicyclopentadiène, etc.) ; et/ou des terpènes (tels que le limonène, le carène, la thujone, etc.).

10 2. Des résines obtenues par polymérisation thermique du dicyclopentadiène et/ou par polymérisation thermique de dimères ou oligomères du cyclopentadiène et/ou du méthylcyclopentadiène, et/ou avec des monomères vinyle aromatiques (tels que le styrène, l'alpha-méthylstyrène, le vinyltoluène, l'indène, le méthylindène, etc.).

15 Les résines obtenues après polymérisation et séparation des matières n'ayant pas réagi peuvent être hydrogénées si cela est désiré. Des exemples de résines préférées à des fins d'utilisation comme additifs dans la 20 présente invention comprennent celles décrites dans les documents US 4 078 132, WO 91/07 472, US 4 994 516, EP 0 046 344 A, EP 0 082 726 A et US 5 171 793.

Agents de réticulation

25 Dans une autre forme de réalisation, l'additif peut comprendre en outre un agent de réticulation. Les agents de réticulation préférés comprennent ceux ayant des groupes fonctionnels qui peuvent réagir avec le groupe fonctionnel présent sur le a-srPP-g-FG, par exemple le groupe anhydride présent sur le polypropylène riche en 30 structure syndiotactique amorphe greffé avec de l'anhydride maléique (par exemple a-srPPr-g-MA). Les agents de réticulation préférés comprennent des alcools, des multiols, des amines, des diamines, et/ou des triamines. Des exemples particuliers d'agents de réticulation utiles 35 dans la présente invention comprennent des polyamines telles que l'éthylènediamine, la diéthylènetriamine,

l'hexaméthylènediamine, la diéthylanilinopropylamine et/ou la menthanediamine.

Antioxydants

Dans une autre forme de réalisation, l'additif peut comprendre un ou plusieurs antioxydants phénoliques. Des exemples appréciés d'antioxydants phénoliques comprennent des phénols substitués tels que le 2,6-di-tertiobutylphénol dans lequel un atome d'hydrogène en position 2 et/ou 6 est substitué par un résidu alkyle. Des exemples classiques d'antioxydant phénolique comprennent le 2,6-di-tertiobutyl-p-crésol, le 2,4,6-tri-tertiobutylphénol, la vitamine E, l'acrylate de 2-tertiobutyl-6-(3'-tertiobutyl-5'-méthyl-2'-hydroxybenzyl)-4-méthylphényle, le 2,2'-méthylène-bis-(4-méthyl-6-tertiobutylphényle), le 2,2'-méthylène-bis-(4-éthyl-6-tertiobutylphénol), le 2,2'-méthylène-bis-(6-cyclohexyl-4-méthylphénol), le 1,6-hexane-diol-bis-([3-(3,5-di-tertiobutyl-[4-hydroxyphényl])-propionate, et le pentaérythrityl-tétrakis[3-(3,5-di-tertiobutyl-4-hydroxyphényl)]-propionate. Les antioxydants préférés comprennent des antioxydants phénoliques tels que l'Irganox 1010, l'Irganox 1076, tous deux disponibles auprès de Ciba-Geigy.

Agents neutralisants/agents de nucléation

L'additif de la présente invention peut comprendre également un agent neutralisant tel que le stéarate de calcium, l'hydroxyde de magnésium, l'hydroxyde d'aluminium ou l'hydrotalcite, et/ou un agent de nucléation tel qu'un sel d'acide benzoïque, le 2,2'-méthylène-bis-(4,6-di-tertiobutylphényl)-phosphate de sodium, le benzyl-sorbitol, etc.

Charges

Dans une autre forme de réalisation, l'additif peut comprendre des charges. Des charges convenables comprennent le dioxyde de titane, le carbonate de calcium, le sulfate de baryum, la silice, le dioxyde de silicium, le

noir de carbone, le sable, des billes de verre, des agrégats minéraux, le talc, une argile, etc.

Des formes de réalisation supplémentaires envisagées comprennent une nanoargile, appelée également 5 dans le présent mémoire nanocomposite, comprenant une argile organique, et la polyoléfine de la présente invention, de préférence la polyoléfine comprenant une fonctionnalité stabilisante, la fonctionnalité stabilisante étant de préférence covalente.

10 L'argile organique peut comprendre un ou plusieurs dérivés d'ammonium, d'alkylammonium primaire, d'alkylammonium secondaire, d'alkylammonium tertiaire, d'alkylammonium quaternaire ou de phosphonium d'amines, phosphines ou sulfures aliphatiques, aromatiques ou 15 arylaliphatiques ou un ou plusieurs dérivés de sulfonium d'amines, phosphines ou sulfures aliphatiques, aromatiques ou arylaliphatiques.

L'argile organique peut être une ou plusieurs des matières choisies entre la montmorillonite, la 20 montmorillonite sodique, la montmorillonite calcique, la montmorillonite magnésique, la nontronite, la beidellite, la volkonskoïte, la laponite, l'hectorite, la saponite, la saucomite, la magadite, la kényaïte, la sobockite, la svindordite, le stevensite, la vermiculite, l'halloysite, 25 des oxydes d'aluminium, l'hydrotalcite, l'illite, la rectorite, la tarosovite, la ledikite et/ou le mica fluoré.

L'argile organique est de préférence présente dans le nanocomposite en une proportion de 0,1 à 50 % en poids, sur la base du poids total du nanocomposite. La 30 fonctionnalité stabilisante peut consister en une ou plusieurs fonctionnalités choisies entre des phénols, des cétones, des amines à encombrement stérique, des phénols substitués, des cétones substituées, des amines à encombrement stérique substituées, et leurs associations.

35 Le nanocomposite peut comprendre en outre au moins un copolymère éthylène-propylène élastomère. Ledit au

moins un copolymère éthylène-propylène élastomère peut être présent dans le nanocomposite en une proportion de 1 à 70 % en poids, sur la base du poids total du nanocomposite. Le nanocomposite peut comprendre en outre au moins une polyoléfine thermoplastique non fonctionnalisée.

De préférence, la fonctionnalité stabilisante est présente dans ledit au moins un polymère thermoplastique à fonctionnalisation stabilisante, et l'argile organique est présente dans le nanocomposite, chacune en une quantité efficace de telle sorte que la rupture par vieillissement thermique d'un échantillon moulé du nanocomposite soit de 10 % par comparaison avec un nanocomposite de référence produit avec une polyoléfine thermoplastique contenant une fonctionnalité pratiquement dépourvue de fonctionnalité stabilisant liée par covalence. Dans une forme de réalisation, la fonctionnalité stabilisante peut être présente dans ladite au moins une polyoléfine thermoplastique à fonctionnalité stabilisante en une proportion de 0,01 à 15 % en poids sur la base du poids total dudit au moins un polymère thermoplastique à fonctionnalité stabilisante.

La polyoléfine thermoplastique non fonctionnalisée est de préférence miscible à ladite au moins une première polyoléfine thermoplastique à fonctionnalité stabilisante. Dans une telle forme de réalisation, ladite au moins une polyoléfine thermoplastique non fonctionnalisée peut également être présente dans le nanocomposite en une proportion de 1 à 40 % en poids, sur la base du poids total du nanocomposite, et l'argile organique peut être présente dans le nanocomposite en une proportion de 0,5 à 40 % en poids, sur la base du poids total du nanocomposite. De préférence, ladite au moins une première polyoléfine thermoplastique à fonctionnalité stabilisante et ladite au moins une polyoléfine thermoplastique non fonctionnalisée comprennent

chacune un des polymères consistant en polypropylène et polyéthylène.

Dans une autre forme de réalisation, un nanocomposite apte à l'utilisation dans l'adhésif de la 5 présente invention peut comprendre :

- a) au moins un premier polypropylène non fonctionnalisé présent dans le nanocomposite en une proportion de 10 à 98 % en poids, sur la base du poids total du nanocomposite ;
- 10 b) au moins un second polypropylène comprenant une fonctionnalité stabilisante, la fonctionnalité stabilisante consistant en une ou plusieurs fonctionnalités choisies entre des phénols, des cétones, des amines à encombrement stérique, des phénols substitués, des cétones 15 substituées, des amines à encombrement stérique substituées et leurs associations ; et la fonctionnalité stabilisante étant présente dans le polypropylène à fonctionnalité stabilisante dans une proportion de 0,05 à 15 % en poids, sur la base du poids total du polypropylène comprenant la 20 fonctionnalité stabilisante,

ledit au moins un second polypropylène comprenant une fonctionnalité stabilisante étant présent dans le nanocomposite en une proportion de 10 à 90 % en poids, sur la base du poids total du nanocomposite ;

- 25 c) une argile organique, l'argile organique comprenant une ou plusieurs des entités consistant en l'ion hexylammonium, l'ion octylammonium, l'ion 2-éthylhexylammonium, l'ion dodécylammonium, l'ion octadécylammonium, l'ion dioctyl-diméthylammonium, l'ion trioctylammonium, l'ion distéarylaluminium, un sel d'ammonium, un sel de pyridinium, un sel de sulfonium, un sel de phosphonium ou leurs associations, l'argile organique comprenant en outre une argile consistant en une ou plusieurs argiles choisies entre la montmorillonite, la 30 montmorillonite sodique, la montmorillonite calcique, la montmorillonite magnésique, la nontronite, la béidellite, 35

la volkonskoïte, la laponite, l'hectorite, la saponite, la saucuite, la magadite, la kényaïte, la sobockite, la svindordite, le stevensite, la vermiculite, l'halloysite, des oxydes d'aluminium, l'hydrotalcite, l'illite, la 5 rectorite, la tarosovite, la ledikite et le mica fluoré, l'argile organique étant présente dans le nanocomposite en une proportion de 1 à 30 % en poids sur la base du poids total du nanocomposite ; et

10 d) facultativement en outre un ou plusieurs des polymères consistant en un copolymère élastomère éthylène-propylène et un caoutchouc isobutylène présents dans le nanocomposite en une proportion de 2 à 70 % en poids, sur la base du poids total du nanocomposite.

Activateurs d'adhérence

15 Dans une autre forme de réalisation, l'additif peut comprendre un ou plusieurs activateurs d'adhérence comprenant des acides polaires, des polyaminoacides (tels que les Versamid 115, 125, 140, disponibles auprès de Henkel), des uréthannes (tels que des systèmes de 20 polyesters à terminaison isocyanate/hydroxy, par exemple l'agent de liaison TN/Mondur Cb-75 de Miles, Inc.), des agents de couplage (tels que des esters de silanes (Z-6020 de Dow Corning)), des esters de titanate (tels que le Kr-44 disponible auprès de Kenrich), des monomères acrylates 25 réactifs (tels que le Sarbox SB-600 de Sartomer), des sels métalliques d'acides (tels que le Saret 633 de Sartomer), le poly-(oxyde de phénylène), des polyoléfines oxydées, des polyoléfines modifiées avec un acide et des polyoléfines modifiées avec un anhydride.

Huiles

Les huiles préférées comprennent des huiles naphténiques aliphatiques, des huiles blanches, etc. Des huiles particulièrement appréciées comprennent des huiles paraffiniques ou naphténiques telles que l'huile Primol 352 35 ou Primol 876 disponibles auprès d'ExxonMobil Chemical France, S.A. à Paris, France.

Plastifiants

Les plastifiants appréciés comprennent des huiles minérales, des polybutènes, des phtalates, etc. Les plastifiants appréciés comprennent des phtalates, tels que le phtalate de di-iso-undécyle (DIUP), le phtalate de di-isonylole (DINP), des phtalates de dioctyle (DOP) et leurs associations et/ou leurs dérivés et/ou analogues.

Des plastifiants particulièrement appréciés comprennent des polybutènes, tels que les Parapol 950 et 10 Parapol 1300 disponibles auparavant auprès d'ExxonMobil Chemical Company à Houston, Texas.

Les plastifiants préférés comprennent également des polyalphaoléfines (PAO), des compositions de fluide hydrocarboné de grande pureté (HPFC) et des huiles de base 15 du groupe III telles que celles décrites dans le document WO 2004/014 998 à la page 16, ligne 14 jusqu'à la page 24, ligne 1. Des PAO particulièrement appréciées comprennent des oligomères de décène et de co-oligomères de décène et de dodécène. Les PAO préférées sont disponibles sous le nom 20 commercial Supersyn auprès d'ExxonMobil Chemical Company à Houston, Texas. Dans une forme de réalisation préférée, la PAO, la HPFC ou l'huile de base du groupe III est présente en une proportion de 0,5 à 60 % en poids, sur la base du poids du polymère et de la PAO, de la HPFC ou de l'huile de 25 base du groupe III.

Cires

Les cires préférées comprennent les cires polaires ou non polaires, des cires de polypropylène, des cires de polyéthylène et des cires modifiantrices. Des 30 cires particulièrement appréciées peuvent être choisies dans le groupe consistant en : des cires polaires, des cires non polaires, des cires de Fischer-Tropsch, des cires de Fischer-Tropsch oxydées, des cires d'hydroxystéaramide, des cires fonctionnalisées, des cires de polypropylène, des 35 cires de polyéthylène, des cires modifiantrices, des cires amorphes, des cires de carnauba, des cires d'huile de

ricin, des cires microcristallines, la cire d'abeille, la cire de carnauba, la cire de ricin, la cire de spermaceti, une cire végétale, la cire de candelilla, la cire du Japon, la cire d'ouricury, la cire d'écorce de douglas, la cire de 5 son de riz, la cire de jojoba, la cire de cirier, la cire montan, la cire de tourbe, la cire d'ozokerite, la cire d'épis de céréales, la cire de cérésine, la cire de pétrole, la cire paraffinique, la cire de polyéthylène, une cire hydrocarbonée modifiée chimiquement, une cire d'amide 10 substituée et leurs associations et dérivés. Dans certaines formes de réalisation, les cires polaires et non polaires peuvent être utilisées conjointement dans la même composition.

Polymères de bas poids moléculaire

15 D'autres additifs comprennent des polymères de bas poids moléculaire (c'est-à-dire un polymère ayant une valeur de Mn basse, le terme « basse » signifiant une valeur de Mn inférieure à 5000, avantageusement inférieure à 4000, plus avantageusement inférieure à 3000, encore plus 20 avantageusement inférieure à 2500). Des polymères appréciés ayant une valeur de Mn basse comprennent des polymères d'alpha-oléfine inférieures telles que le propylène, le butène, le pentène, l'hexène, etc. (par exemple une poly-alpha-oléfine comprenant le propylène, le butène, le 25 pentène et/ou l'hexène, ayant une moyenne en nombre du poids moléculaire inférieure à 5000 g/mol). Un polymère particulièrement apprécié comprend un polybutène ayant une valeur de Mn inférieure à 1000. Un exemple d'un tel polymère est disponible sous le nom commercial PARAPOL™ 30 950 auprès d'ExxonMobil Chemical Company. Le PARAPOL™ 950 est un polymère du type polybutène liquide ayant une valeur de Mn d'environ 950 et une viscosité cinématique de 220 centistokes (cSt) à 100°C, de la manière mesurée suivant la norme ASTM D 445.

Polymères d'esters

Dans une autre forme de réalisation, l'additif peut comprendre un ou plusieurs polymères d'esters (polyesters). Dans une forme de réalisation préférée, 5 l'additif comprend un mélange de deux phases, dans lequel le polyester représente une phase discontinue et la phase comprenant le a-srPP-g-FG représente la phase continue.

Autres additifs

D'autres additifs appréciés comprennent des 10 agents bloquants, des agents anti-bloquants, des pigments, des colorants, des matières tinctoriales, des adjuvants de traitement, des stabilisants UV, des lubrifiants tels que le polydiméthylsiloxane et le stéarate de calcium, des adjuvants, des agents tensioactifs, des mélanges-maîtres 15 colorants, des agents améliorant l'écoulement, des adjuvants de cristallisation, des plastifiants, des huiles, des stabilisants, des antioxydants, des additifs polymères, des agents anti-mousse, des conservateurs, des agents épaississants, des modificateurs de rhéologie, des agents 20 hydratants, des charges, l'eau, etc.

Les additifs polymères peuvent comprendre des homopoly-alpha-oléfines, des copolymères d'alpha-oléfines, des copolymères et terpolymères de dioléfines, des élastomères, des polyesters, des copolymères séquencés, des 25 polymères d'ester, des polymères d'acrylate, des polymères d'acrylate d'alkyle et des polymères d'acétate de vinyle.

Composition d'adhésif

La composition d'adhésif (par exemple le mélange de polymères) de la présente invention peut comprendre une 30 ou plusieurs polyoléfines riches en structure syndiotactique amorphes et/ou une ou plusieurs polyoléfines riches en structure syndiotactique fonctionnalisées de la manière définie ci-dessus. Dans une forme de réalisation préférée, l'adhésif de la présente invention comprend une 35 polyoléfine riche en structure syndiotactique amorphe, une polyoléfine riche en structure syndiotactique amorphe qui a

étée fonctionnalisée avec un groupe fonctionnel ou une de leurs associations, la polyoléfine riche en structure syndiotactique amorphe comprenant : plus d'environ 50 % en poids d'alpha-oléfines en C₃ à C₄₀ ; environ 50 % à moins 5 d'environ 80 % de dyades r, sur la base du nombre total de dyades r et m présentes dans le polymère ; possède une chaleur de fusion égale ou inférieure à 10 J/g suivant le mode opératoire décrit dans la norme ASTM E 794-85 et une teneur en cendre égale ou inférieure à 1 % en poids, et le 10 groupe fonctionnel, lorsqu'il est présent, comprend un composé ayant une moyenne en poids du poids moléculaire égale ou inférieure à 1000, et une double liaison carbone-carbone, une triple liaison carbone-carbone et/ou un hétéroatome ; l'adhésif ayant une résistance à 15 l'arrachement à un substrat non polaire supérieure à environ 625,1 g/cm, et une résistance à l'arrachement à un substrat polaire supérieure à environ 89,3 g/cm, la résistance à l'arrachement étant mesurée suivant un procédé modifié ASTM D-1876, de la manière décrite dans le présent 20 mémoire.

En outre, la composition d'adhésif de la présente invention peut comprendre un ou plusieurs additifs répondant à la définition précitée, qui ont été combinés en un rapport en poids/poids de la polyoléfine à l'additif compris dans l'intervalle d'environ 1:1000 à 1000:1. De préférence, le rapport en poids/poids peut être égal à environ 1:100, environ 1:50, environ 1:20, environ 1:10, environ 1:5, environ 1:4, environ 1:3, environ 1:2 ou environ 1:1. En variante, le rapport en poids/poids peut 25 être égal à environ 100:1 à environ 50:1, environ 20:1, environ 10:1, environ 5:1, environ 4:1, environ 3:1 ou environ 2:1.

La composition d'adhésif (par exemple le mélange de polymères) de la présente invention peut comprendre une 35 ou plusieurs polyoléfines riches en structure syndiotactique amorphes et/ou une ou plusieurs polyoléfines

riches en structure syndiotactique fonctionnalisées. En outre, la composition d'adhésif de la présente invention peut comprendre un ou plusieurs additifs répondant à la définition précitée, qui ont été combinés de telle sorte
5 que le mélange de polymères comprenne 10 à 90 % en poids d'additif, sur la base du poids du mélange de polymères. Le mélange de polymères comprend avantageusement 20 à 80 % en poids d'additif, plus avantageusement 30 à 80 % en poids d'additif, plus avantageusement 40 à 80 % en poids
10 d'additif, encore plus avantageusement 50 à 80 % en poids d'additif, mieux encore 60 à 80 % en poids d'additif, encore plus avantageusement 70 à 80 % en poids d'additif, sur la base du poids du mélange de polymères.

Dans le procédé utilisé pour la production de la
15 composition d'adhésif de la présente invention, aucune restriction particulière n'est imposée au type de mélange. En conséquence, les matières premières peuvent être mélangées uniformément au moyen d'un mélangeur Henschel ou d'un mélangeur similaire et peuvent être ensuite fondues,
20 mélangées et moulées en pastilles par une extrudeuse ou un appareil similaire. Il est également possible d'utiliser un mélangeur Brabender permettant d'effectuer simultanément le mélange et la fusion et, après la fusion, la matière peut être moulée directement en des films, des feuilles, etc.
25 Ainsi, les mélanges décrits dans le présent mémoire peuvent être formés en utilisant des techniques classiques connues dans ce domaine, de telle sorte que le mélange puisse être effectué en utilisant un ou plusieurs mélangeurs statiques, mélangeurs en ligne, mélangeurs coudés, mélangeurs à
30 orifices, mélangeurs à chicanes ou n'importe laquelle de leurs associations.

Dans une forme de réalisation préférée, la composition d'adhésif comprend un mélange qui comprend une polyoléfine riche en structure syndiotactique amorphe
35 présente en une proportion d'environ 1 à environ 99 % en poids, sur la base du poids total du mélange ; plus

avantageusement, la polyoléfine riche en structure syndiotactique amorphe est présente en une proportion supérieure à environ 5 % en poids, de préférence supérieure à environ 10 % en poids, de préférence supérieure à environ 5 20 % en poids, de préférence supérieure à environ 30 % en poids, de préférence supérieure à environ 40 % en poids, de préférence supérieure à environ 50 % en poids, de préférence supérieure à environ 60 % en poids, de préférence supérieure à environ 70 % en poids, de préférence supérieure à environ 80 % en poids, de préférence supérieure à environ 90 % en poids, sur la base du poids total de la composition d'adhésif.

Dans une forme de réalisation préférée, la composition d'adhésif comprend un mélange qui comprend une polyoléfine riche en structure syndiotactique amorphe fonctionnalisée présente en une proportion d'environ 1 à environ 99 % en poids, sur la base du poids total du mélange ; plus avantageusement, la polyoléfine riche en structure syndiotactique amorphe est présente en une proportion supérieure à environ 5 % en poids, de préférence supérieure à environ 10 % en poids, de préférence supérieure à environ 20 % en poids, de préférence supérieure à environ 30 % en poids, de préférence supérieure à environ 40 % en poids, de préférence supérieure à environ 50 % en poids, de préférence supérieure à environ 60 % en poids, de préférence supérieure à environ 70 % en poids, de préférence supérieure à environ 80 % en poids, de préférence supérieure à environ 90 % en poids, sur la base du poids total de la composition d'adhésif.

Dans une forme de réalisation préférée, la composition d'adhésif comprend un mélange qui comprend un polypropylène riche en structure syndiotactique amorphe en une proportion d'environ 1 à environ 99 % en poids, sur la base du poids total du mélange ; plus avantageusement, la polyoléfine riche en structure syndiotactique amorphe est

présente en une proportion supérieure à environ 5 % en poids, de préférence supérieure à environ 10 % en poids, de préférence supérieure à environ 20 % en poids, de préférence supérieure à environ 30 % en poids, de préférence supérieure à environ 40 % en poids, de préférence supérieure à environ 50 % en poids, de préférence supérieure à environ 60 % en poids, de préférence supérieure à environ 70 % en poids, de préférence supérieure à environ 80 % en poids, de préférence supérieure à environ 90 % en poids, sur la base du poids total de la composition d'adhésif.

Dans une forme de réalisation préférée, la composition d'adhésif comprend un mélange qui comprend un polypropylène riche en structure syndiotactique amorphe fonctionnalisé avec de l'anhydride maléique, qui est présent en une proportion d'environ 1 à environ 99 % en poids, sur la base du poids total du mélange ; plus avantageusement, la polyoléfine riche en structure syndiotactique amorphe est présente en une proportion supérieure à environ 5 % en poids, de préférence supérieure à environ 10 % en poids, de préférence supérieure à environ 20 % en poids, de préférence supérieure à environ 30 % en poids, de préférence supérieure à environ 40 % en poids, de préférence supérieure à environ 50 % en poids, de préférence supérieure à environ 60 % en poids, de préférence supérieure à environ 70 % en poids, de préférence supérieure à environ 80 % en poids, de préférence supérieure à environ 90 % en poids, sur la base du poids total de la composition d'adhésif.

Dans une forme de réalisation, la composition d'adhésif comprend moins de 3 % en poids d'un antioxydant, moins de 3 % en poids d'un agent améliorant l'écoulement de faible viscosité, moins de 10 % en poids d'une cire et/ou moins de 3 % en poids d'un adjuvant de cristallisation. Cependant, dans certaines formes de réalisation, une cire peut ne pas être désirée et peut être présente en une

proportion inférieure à 5 % en poids, de préférence inférieure à 3 % en poids, plus avantageusement inférieure à 1 % en poids, plus avantageusement inférieure à 0,5 % en poids, sur la base du poids de la composition d'adhésif.

5 Dans une autre forme de réalisation, la composition d'adhésif de la présente invention comprend un polypropylène riche en structure syndiotactique amorphe et moins de 50 % en poids au total de n'importe quelle association des additifs décrits ci-dessus, de préférence 10 moins de 25 % en poids, de préférence moins de 20 % en poids, de préférence moins de 15 % en poids, de préférence moins de 10 % en poids, de préférence moins de 5 % en poids, sur la base du poids de la composition d'adhésif.

15 Dans une autre forme de réalisation, la composition d'adhésif de la présente invention comprend un polypropylène riche en structure syndiotactique amorphe fonctionnalisé avec de l'anhydride maléique et moins de 50 % en poids au total de n'importe quelle association des additifs décrits ci-dessus, de préférence moins de 25 % en 20 poids, de préférence moins de 20 % en poids, de préférence moins de 15 % en poids, de préférence moins de 10 % en poids, de préférence moins de 5 % en poids, sur la base du poids de la composition d'adhésif.

Propriétés de la composition d'adhésif

25 La composition d'adhésif de la présente invention a de préférence une résistance à l'arrachement à un substrat non polaire (par exemple de polypropylène isotactique) supérieure à environ 625,1 g/cm de la manière mesurée suivant une modification de la norme ASTM D-1876. 30 De préférence la résistance à l'arrachement à un substrat polaire (par exemple en Mylar) est supérieure à environ 89,3 g/cm, une valeur supérieure à environ 178,6 g/cm étant plus appréciée.

35 De la manière démontrée par les exemples de déchirement de fibres dans le présent mémoire, la composition d'adhésif de la présente invention possède

d'excellentes propriétés d'adhérence à la cellulose et à d'autres matières similaires. La composition d'adhésif de la présente invention a de préférence un temps de prise inférieur à environ 10 minutes, plus avantageusement 5 inférieur à environ 1 minute, encore plus avantageusement inférieur à environ 30 secondes. Le temps de prise est défini à des fins d'utilisation dans la présente invention par le temps nécessaire pour qu'un adhésif et un substrat sous forme d'un assemblage comprimé se fixent l'un à 10 l'autre avec une adhérence suffisante de manière à parvenir à un déchirement des fibres du substrat lors de la séparation et, ainsi, à parvenir à une liaison suffisamment forte pour supprimer la compression. La liaison est susceptible d'être encore renforcée par un refroidissement 15 supplémentaire, cependant, elle ne nécessite plus de compression. Ces temps de prise ont été mesurés en plaçant un point fondu d'adhésif sur un substrat consistant en une chemise fixé à une table plate. Une patte de chemise (2,5 cm x 7,6 cm) a été placée sur le point 3 secondes plus 20 tard et comprimée au moyen d'un poids de 500 g. Le poids a été laissé au repos pendant un temps d'environ 0,5 à environ 10 secondes. Le produit d'assemblage ainsi formé a été soumis à une séparation pour contrôler un degré de liaison suffisant pour provoquer un déchirement des fibres 25 du substrat. Le temps de prise a été noté en tant que temps minimal nécessaire pour que cette liaison se produise. Des échantillons de référence d'adhésifs disponibles dans le commerce ont été utilisés pour étalonner ce procédé.

La composition d'adhésif de la présente invention 30 a de préférence un pourcentage de déchirement des fibres du substrat de 75 % à 100 % à 25°C. Des échantillons d'essai d'adhésif ont été créés en liant les substrats ensemble avec une partie (par exemple un point) d'adhésif fondu et en comprimant la liaison avec un poids de 500 g jusqu'à 35 refroidissement à température ambiante (c'est-à-dire environ 25°C). Le diamètre du point a été ajusté par le

volume d'adhésif de telle sorte que, dans la plupart des cas, le disque comprimé qui s'est formé a donné un cercle uniforme juste à l'intérieur des dimensions du substrat. Une fois un produit d'assemblage formé, celui-ci a été 5 soumis à diverses agressions afin de déterminer l'efficacité de la liaison. Pour l'essai de déchirement des fibres à basse température, les échantillons de liaison ont été placés dans un congélateur ou réfrigérateur pour atteindre la température d'essai désirée. Pour le 10 déchirement des fibres du substrat à température ambiante, les échantillons ont été soumis à un vieillissement dans les conditions ambiantes. Les liaisons ont été séparées manuellement et une détermination a été effectuée en ce qui concerne le type de rupture observé. Le degré de 15 déchirement des fibres du substrat est exprimé dans le présent mémoire en pourcentage.

Utilisation de la composition d'adhésif

Pour n'importe laquelle des compositions d'adhésifs décrites ci-dessus, les propriétés finales et 20 l'aptitude pour une application particulière dépendent du type de tacticité (stéréorégularité), du point de fusion, du poids moléculaire moyen, de la distribution des poids moléculaires, du type et de la quantité de monomère et de comonomère, de la distribution de séquence, de la présence 25 ou de l'absence d'une quelconque fonctionnalité supplémentaire et du type et de la quantité d'additifs d'adhérence utilisés dans cette composition.

Les compositions d'adhésifs de la présente invention peuvent être utilisées dans n'importe quelle 30 application d'adhésif comprenant, mais à titre non limitatif, des articles à usage unique, des emballages, des stratifiés, des adhésifs sensibles à la pression, des rubans, des étiquettes, la liaison du bois, la liaison du papier, des articles non tissés, le marquage routier, des 35 revêtements réfléchissants, etc.

Articles jetables

Dans une forme de réalisation préférée, la composition d'adhésif de la présente invention peut être utilisée pour des structures de couches jetables et de corps de serviettes périodiques, la fixation élastique dans des articles jetables, la conversion, l'emballage, l'étiquetage, la reliure, le travail du bois et d'autres applications d'assemblage. Les applications particulièrement appréciées comprennent : les élastiques de jambes des couches pour bébés, les rubans frontaux des couches pour bébés, les manchons de jambes de couches pour bébés, la structure de corps de couches pour bébés, la stabilisation du centre des couches pour bébés, la couche de transfert de liquide des couches pour bébés, la stratification de couverture extérieure de couches pour bébés, la stratification des manchons élastiques des couches pour bébés, la stabilisation des parties centrales des serviettes périodiques, les bandes adhésives des serviettes périodiques, la liaison pour la filtration industrielle, la stratification des matériaux filtres industriels, la stratification des masques filtrants, la stratification des gants chirurgicaux, la stratification des champs opératoires et l'emballage de produits périssables.

Dans une forme de réalisation, la composition d'adhésif de la présente invention peut être appliquée à au moins une partie d'un ou plusieurs éléments jetables comprenant des étoffes non tissées, des bandes non tissées, des étoffes non tissées non élastiques, des étoffes non tissées élastiques, des stratifiés liés par fronceage, des stratifiés liés par étirage, des stratifiés liés par filage liés par soufflage lié par filage, des couches liées par filage de polypropylène, des couches de polyéthylène, des couches liées par filage de polyéthylène et de polypropylène combinées, des brins élastiques, des copolymères styrène-isoprène-styrène, styrène-butadiène-

styrene, styrene-éthylène/propylène-styrène, styrène-co-butadiène-styrène, le polyuréthane, des étoffes tissées, le polypropylène, le polyester, des feuilles de support imperméable aux fluides corporels, des couches imperméables
5 aux fluides corporels, des couches perméables aux fluides corporels, des couvertures perméables aux fluides corporels, des absorbants, des tissus, des matières élastomères, des polymères hyper-absorbants, des films polyoléfiniques, des films de polyester, des films de poly-
10 (chlorure de vinyle), des films de poly-(chlorure de vinylidine), des films de poly-(acétate de vinyle), des rubans de fixations élastiques, des supports de rubans frontaux, le bois, le papier, des films à effet de barrière, des stratifiés de films, des composites non
15 tissés, des matières textiles, des matières tissées, des étoffes résistantes, des absorbants, des brins élastomères, des bandes élastomères, des tissus, des films, des matières de couverture, le polyéthylène non tissé, le polyéthylène perforé, des polymères hyper-absorbants, des filaments, des
20 bandes poreuses, des fibres, des matières d'attaches de boucles, des articles non tissés liés par filage, des revêtements, des plaques latérales élastiques, des rubans de fixation, des bandes élastique, la rayonne, le Nylon, une pâte cellulosique, un duvet cellulosique, et des nappes
25 hyper-absorbantes.

En outre, un article jetable conforme à la présente invention peut comprendre la composition d'adhésif de la présente invention décrite dans le présent mémoire, l'adhésif étant appliqué à au moins une partie d'un ou
30 plusieurs éléments jetables comprenant des couches pour bébés, des culottes de propreté, des serviettes périodiques, des revêtements de culottes, des vêtements pour incontinents, des alèzes, des gants chirurgicaux, des champs opératoires, des pièges pour les rongeurs, des
35 attaches du type « Velcro », des vêtements, des vêtements médicaux et des maillots de bain. De manière similaire, un

article jetable peut comprendre un premier élément de l'article jetable adhérant à un second élément de l'article jetable par la composition d'adhésif de la présente invention.

5 Dans une forme de réalisation, la composition d'adhésif de la présente invention peut comprendre un ou plusieurs solvants choisis dans le groupe consistant en l'hexane, l'heptane, l'essence minérale, le xylène, le toluène, le benzène, des hydrocarbures chlorés et leurs
10 associations ou dérivés.

Dans une forme de réalisation, un article jetable comprenant la composition d'adhésif de la présente invention peut comprendre en outre un ou plusieurs antioxydants comprenant le tris-(di-tertiobutyl-p-hydroxybenzyl)-triméthylbenzène, un bisphénol alkylé, le dibutyl-dithiocarbamate de zinc, le 4,4'-méthylène-bis-(2,6-ditertiobutylphénol), le tétrakis-[méthylène-(3,5-di-tertiobutyl-4-hydroxyhydrocinnamate)-méthane], le stéaryl-thiodipropionate de lauryle, le 3,3'-thiodipropionate de dilauryle, le 2,6-di-tertiobutyl-p-crésol et leurs associations ou dérivés.

Un article jetable comprenant la composition d'adhésif de la présente invention peut comprendre en outre un ou plusieurs stabilisants comprenant des phénols à encombrement stérique, des phénols contenant du phosphore, le 1,3,5-triméthyl-2,4,6-tris-(3,5-di-tertiobutyl-4-hydroxybenzyl)-benzène, le tétrakis-3-(3,5-di-tertiobutyl-4-hydroxyphényl)-propionate de pentaérythritol, le 3-(3,5-di-tertiobutyl-4-hydroxyphényl)-propionate de n-octadécyle, le 4,4'-méthylène-bis-(4-méthyl-6-tertiobutylphénol), le 4,4'-thio-bis-(6-tertiobutyl-o-crésol), le 2,6-di-tertiobutylphénol, la 6-(4-hydroxyphénoxy)-2,4-bis-(n-octylthio)-1,3,5-triazine, la 2,4,6-tris-(4-hydroxy-3,5-di-tertiobutylphénoxy)-1,3,5-triazine, le 3,5-di-tertiobutyl-4-hydroxybenzylphosphonate de di-n-octadécyle, le 2-(n-octylthio)-éthyl-3,5-di-

tertiobutyl-4-hydroxybenzoate, l'hexa-(3,3,5-di-tertiobutyl-4-hydroxyphényl)-propionate de sorbitol et leurs associations ou dérivés. Dans une forme de réalisation préférée, un article jetable comprenant la 5 composition d'adhésif de la présente invention est un bien de consommation.

Stratifiés

Dans une forme de réalisation, un article stratifié comprenant deux ou plus de deux couches peut être 10 présent en association avec la composition d'adhésif de la présente invention. Un article stratifié peut comprendre deux ou plus de deux couches en association avec la composition d'adhésif de la présente invention, la composition d'adhésif étant présente entre les couches. 15 Dans une forme de réalisation, un article stratifié comprenant deux ou plus de deux couches en association avec la composition d'adhésif de la présente invention peut comprendre une ou plusieurs matières comprenant le bois, une matière plastique, le papier, le caoutchouc, une 20 matière thermoplastique, le carton, un métal, une feuille métallique, des surfaces métallisées, une étoffe, des non-tissés, des étoffes liées par filage, la pierre, le plâtre, le verre, une roche, des matières céramiques, des films et des mousses.

25 En outre, un article stratifié comprenant deux ou plus de deux couches en association avec la composition d'adhésif de la présente invention peut comprendre un stratifié dans lequel chacune des couches est choisie individuellement entre le bois, une matière plastique, le 30 papier, le caoutchouc, une matière thermoplastique, le carton, un métal, une feuille métallique, des surfaces métallisées, une étoffe, des non-tissés, des fibres liées par filage, la pierre, le plâtre, le verre, une roche, des matières céramiques, des films et des mousses.

35 Un article stratifié comprenant deux ou plus de deux couches en association avec la composition d'adhésif

de la présente invention, où les deux ou plus de deux couches comprennent une première couche et une seconde couche, la seconde couche pouvant être formée d'une matière qui est différente d'une matière de la première couche.

- 5 Dans une forme de réalisation, un article stratifié comprenant deux ou plus de deux couches en association avec la composition d'adhésif de la présente invention peut comprendre en outre un papier de séparation ou agent de séparation présent sur une couche de surface.
- 10 Un article stratifié comprenant deux ou plus de deux couches en association avec la composition d'adhésif de la présente invention peut comprendre également une structure stratifiée produite par n'importe laquelle des techniques consistant en la pulvérisation, le moulage par extrusion,
- 15 la liaison par fusion, l'injection du polymère et l'adhérence en masse fondu à chaud.

Dans une forme de réalisation, un article stratifié comprenant deux ou plus de deux couches en association avec la composition d'adhésif de la présente invention peut comprendre en outre au moins une couche comprenant une association de la composition d'adhésif de la présente invention et une ou plusieurs matières telles que le bois, une matière plastique, le papier, le caoutchouc, une matière thermoplastique, le carton, un métal, une feuille métallique, des surfaces métallisées, une étoffe, des non-tissés, des fibres liées par filage, la pierre, le plâtre, le verre, une roche, des matières céramiques, des films et des mousses.

Dans une forme de réalisation préférée, un article stratifié peut comprendre deux ou plus de deux couches en association avec la composition d'adhésif de la présente invention, la composition d'adhésif ayant un temps d'utilisation à récipient ouvert égal ou inférieur à 60 secondes, le temps d'utilisation à récipient ouvert étant déterminé suivant la norme ASTM D 4497. Dans une forme de réalisation préférée, la composition d'adhésif de

la présente invention, lorsqu'elle est utilisée dans un article stratifié comprenant deux ou plus de deux couches, peut avoir un temps de prise égal ou supérieur à 3 secondes, de la manière déterminée par l'homme de l'art.

5 Dans une forme de réalisation préférée, un article stratifié comprenant deux ou plus de deux couches en association avec la composition d'adhésif de la présente invention peut comprendre l'adhésif présentant un pourcentage de déchirement des fibres du substrat de 75 % à 10 100 % à 22°C, lors de la détermination suivant les méthodes décrites dans le présent mémoire. Dans une forme de réalisation préférée, un article stratifié comprenant deux ou plus de deux couches en association avec la composition d'adhésif de la présente invention est un bien de 15 consommation.

Les compositions d'adhésifs décrites ci-dessus peuvent également être appliquées à l'état de stratifié à n'importe quel substrat, comprenant des substrats polaires (par exemple le carton, le Mylar (polyester)), des 20 substrats non polaires (par exemple le iPP), ou à la fois des substrats polaires et des substrats non polaires (par exemple entre eux). Des substrats appréciés comprennent le bois, le papier, le carton, une matière plastique, une matière thermoplastique, le caoutchouc, le métal, une 25 feuille métallique (telle qu'une feuille d'aluminium et une feuille d'étain), des surfaces métallisées, une étoffe, des non-tissés (en particulier des fibres de polypropylène liées par filage ou des non-tissés en polypropylène), des fibres liées par filage, le carton, la pierre, le plâtre, 30 le verre (y compris des revêtements d'oxyde de silicium (SiO_x) appliqués par évaporation d'oxyde de silicium sur la surface d'un film), une mousse, une roche, des matières céramiques, des films, des mousses polymères (telles qu'une mousse de polyuréthane), des substrats revêtus d'encre, 35 de colorants, de pigments, le PVDC etc., ou leurs associations. Des substrats supplémentaires appréciés

comprènnent le polyéthylène, le polypropylène, des polyacrylates, des polymères acryliques, le poly(téréphthalate d'éthylène) ou n'importe lequel des polymères énumérés ci-dessus en tant que polymères convenables pour 5 des mélanges.

N'importe lequel des substrats précités et/ou la composition d'adhésif de la présente invention peut être traité par décharge par effluve, traité à la flamme, irradié avec un faisceau d'électron, irradié par des rayons 10 gamma, irradié par des micro-ondes ou traité avec un silane avant ou après la combinaison du substrat et de la composition d'adhésif.

La composition d'adhésif de la présente invention ou des formulations la contenant peuvent être appliquées 15 directement à un substrat et/ou peuvent être pulvérisées ou appliquées d'une autre manière sur ce substrat. La composition peut être fondu, ou chauffée à un état semi-solide avant ou pendant l'application. La pulvérisation est définie de manière à comprendre l'atomisation, telle que 20 celle produisant un motif de points uniforme, la pulvérisation en spirale telle que la production de fibres contrôlée Nordson ou bien l'oscillation d'un filament étiré peut être effectuée dans les têtes ITW Dynafiber/Omega ou suivant la technologie Summit de Nordson. La composition 25 d'adhésif peut également être soufflée en masse fondu. Des techniques de soufflage en masse fondu sont définies de manière à comprendre les procédés décrits dans le brevet des Etats-Unis d'Amérique N° 5 145 689 ou n'importe quel procédé dans lequel des courants d'air sont utilisés pour 30 rompre des filaments de l'extrudat et sont ensuite utilisés pour exposer les filaments rompus sur un substrat. En général, des techniques de soufflage en masse fondu sont des procédés qui utilisent de l'air pour filer des fibres d'adhésif thermofusible et les transporter sur un substrat 35 pour la liaison. Les dimensions des fibres peuvent être aisément ajustées dans l'intervalle de 20 à 200 micromètres

en modifiant le rapport de la masse fondu à l'air. Un nombre réduit, de préférence nul, de fibres isolées, est engendré en raison de la stabilité inhérente des applicateurs d'adhésif par soufflage en masse fondu. En 5 lumière UV, la liaison apparaît sous forme d'un motif de points régulier, lisse, étiré. L'atomisation peut également être définie en tant que procédé qui utilise de l'air pour atomiser un adhésif thermofusible en de très petits points et transporter ces points sur un substrat pour la liaison.

10 **Non tissés/fibres**

Dans une forme de réalisation particulière, les adhésifs de la présente invention peuvent être utilisés dans des produits en fibres. Les produits en fibres consistent en des matières fibreuses auxquelles a été 15 appliquée une composition d'adhésif. La matière fibreuse peut comprendre une fibre monocomposant, une fibre à composants multiples ou une de leurs associations. Plusieurs types de matières fibreuses peuvent être utilisés pour former des produits en fibres et sont généralement 20 différenciés sur la base de l'organisation des fibres dans le produit en fibres. Par exemple, un type de matière fibreuse est un assemblage isotrope dans lequel les différentes fibres sont disposées de manière totalement aléatoire sans aucune orientation préférée dans n'importe 25 lequel des trois axes spatiaux principaux. Un autre exemple de matières fibreuses consiste en des fils textiles, ayant un haut degré d'orientation des fibres par rapport à l'axe principal de la matière. Des fils textiles sont produits à partir de fibres coupées (de longueur finie) par une 30 association des étapes de traitement mentionnées collectivement sous le nom de filage de fils. Après alignement préliminaire des fibres, les fibres sont fixées les unes aux autres par torsion de la structure pour former le fil filé, qui a une longueur continue et qui est 35 substantiellement uniforme. Des fils sont utilisés

habituellement dans la formulation d'étoffes textiles, par tissage ou tricotage.

Les matières fibreuses peuvent comprendre le coton, le kapok, la fibre de coco, le lin, le chanvre, la 5 ramie, le jute, le sisal, l'abaca, la cellulose, la laine, le mohair, le cachemire, les cheveux humains, le poil de chèvre ordinaire, le poil de chameau, le poil de lama, le poil d'alpaca, la laine de vigogne, la soie, le Nylon, l'aramide, le Kevlar, le nomax, des polyamides, des 10 polyacrylates, des polymères polyoléfiniques tels qu'un polymère de propylène, un polymère de butène-1, le polyéthylène, le polypropylène, et un polymère éthylène-acétate de vinyle, un polyester tel que le poly-(téraphthalate d'éthylène), le poly-(téraphthalate de 15 butylène), le poly-(téraphthalate d'éthylène) et le polyéthylène-oxybenzoate, l'amiante, des polyamides, le polycarbonate, le polystyrène, des élastomères thermoplastiques, des polymères fluorés, des polymères vinyliques, des matières minérales, des matières 20 acryliques, le poly-(chlorure de vinyle), des liants organiques, le verre, un métal, l'alumine, le carbure de silicium, le nitrure de bore, le carbure de bore et leurs associations.

Des exemples de produits en fibres comprennent 25 des non-tissés, des tapis, des supports de tapis, des couches pour bébés, des maillots de bain, des culottes de propreté pour enfants, des vêtements d'incontinence pour adultes, des produits d'hygiène féminine, des vêtements médicaux, des alèzes, des champs opératoires, des doublures 30 de vêtements, des tampon récurants, des pièces intérieures d'automobiles, des vêtements, des rubans, des masques fasciaux et des respirateurs, des filtres à air, des sacs d'aspirateurs, des sorbants de résidus d'huile et de produits chimiques, des isolants thermiques, des pansements 35 de premier secours, des bandes médicales, une matière de remplissage en fibres, des vêtements d'extérieur, des

rembourrages d'édredons, des matières de capitonnage de meubles, des milieux filtrants, des tampons récurants, des articles d'essuyage et leurs associations.

Dans une forme de réalisation préférée, un tapis 5 comprend la composition d'adhésif de la présente invention. Dans une autre forme de réalisation préférée, un ruban comprend la composition d'adhésif de la présente invention.

De la manière utilisée dans le présent mémoire, le terme « non tissé » désigne une matière textile qui a 10 été produite par un moyen autre que le tissage. Dans les étoffes non tissées, les fibres sont transformées directement en une structure d'étoffe analogue à une feuille plane par passage à l'état de fil unidimensionnel intermédiaire, puis sont liées chimiquement ou enchevêtrées 15 mécaniquement (ou à la fois liées chimiquement et enchevêtrées mécaniquement) pour obtenir une étoffe cohésive. L'article non tissé peut comprendre des fibres naturelles, des fibres synthétiques ou leurs mélanges. Les matières couramment utilisées dans la formation d'articles 20 non tissés comprennent la rayonne, le polyester, le polypropylène, le polyéthylène, le Nylon et d'autres matières. Les différentes fibres sont habituellement des fibres coupées ou des filaments continus. Des exemples de 25 fibres peuvent comprendre des fibres de polypropylène, des fibres de rayonne, des fibres de polyester, des fibres de polyéthylène, des fibres de Nylon, des fibres de cellulose, des fibres de viscose, des fibres de copolymère éthylène-propylène, des fibres polyoléfiniques, des fibres de polyamide, des fibres de polycarbonate, des fibres de 30 polystyrène, des fibres d'élastomère thermoplastiques, des fibres de polymère fluorés, des fibres de polymère vinyliques, des fibres de carbone, des fibres de verre, des fibres minérales, des fibres de laine, des fibres acryliques, des fibres de poly-(chlorure de vinyle), des 35 fibres de polyuréthane, des fibres de liant organique et leurs associations.

Dans une forme de réalisation un produit en fibres comprenant une ou plusieurs matières fibreuses en association avec la composition d'adhésif de la présente invention peut comprendre une matière de support primaire, 5 les matières fibreuses étant fixées à la matière de support primaire et l'adhésif étant placé sur au moins une partie de matière fibreuse. Un produit en fibres peut également comprendre une ou plusieurs matières fibreuses en association avec la composition d'adhésif de la présente 10 invention et comprend une matière de support primaire et une seconde matière de support adhérant à l'adhésif.

Un produit en fibres peut comprendre également une ou plusieurs matières fibreuses en association avec la composition d'adhésif de la présente invention, une matière 15 de support primaire étant constituée de jute tissée, d'un film de polypropylène scindé tissé, d'un canevas, de matières aiguilletées, d'un polypropylène non tissé et de leurs associations.

Dans une forme de réalisation, un produit en 20 fibres comprenant une ou plusieurs matières fibreuses en association avec la composition d'adhésif de la présente invention peut comprendre une matière fibreuse ayant une formation en section transversale qui est circulaire, elliptique, en T, en Y, en forme de +, creuse, carrée, 25 multilobée, en ruban et/ou polygonale.

En conséquence, un produit en fibres comprenant une ou plusieurs matières fibreuses en association avec la composition d'adhésif de la présente invention peut comprendre des vêtements, des couvertures, des isolants, 30 des tapis, des matériaux composites, des pré-imprégnés pour cartes à circuits imprimés, des perruques, ou leurs associations.

En outre, dans une forme de réalisation dans laquelle un produit en fibres comprend une ou plusieurs 35 matières fibreuses en association avec la composition d'adhésif de la présente invention, la composition

d'adhésif peut comprendre en outre un ou plusieurs additifs tels que des agents tensioactifs, des agents moussants, des agents de compatibilité des polymères, des retardateurs de flamme et l'eau.

5 Dans une forme de réalisation préférée, un produit en fibres comprenant une ou plusieurs matières fibreuses en association avec la composition d'adhésif de la présente invention peut comprendre n'importe laquelle des compositions d'adhésifs décrites ci-dessus
10 correspondant à un pourcentage de déchirement des fibres du substrat de 75 % à 100 % à 22°C. Dans une forme de réalisation préférée, un produit en fibres comprenant une ou plusieurs matières fibreuses en association avec la composition d'adhésif de la présente invention est un bien
15 de consommation.

Films

Dans une forme de réalisation particulière, les constituants polymères décrits dans le présent mémoire peuvent être utilisés dans un film monocouche. En variante,
20 les constituants polymères peuvent être appliqués à au moins une partie extérieure d'un film monocouche. Des films monocouche sont des formes planes qui sont suffisamment épaisses pour être autoporteuses mais suffisamment minces pour être fléchies, pliées ou plissées sans fissuration.
25 L'épaisseur du film dépend de l'application et de la production mais est généralement inférieure à 125 µm. Le film monocouche, qui peut être non orienté, à orientation uniaxiale ou à orientation biaxiale, est formé par application d'un constituant polymère à au moins une partie
30 d'un substrat en film. En variante, le constituant polymère peut être mélangé à un substrat en film pour en modifier les propriétés.

Le substrat en film peut comprendre le papier, une feuille métallique, un métal, des alliages métalliques,
35 le polyéthylène, le polypropylène, un polyester, le poly-(téraphthalate d'éthylène), le poly-(chlorure de vinyle), le

poly-(chlorure de vinylidine), le poly-(acétate de vinyle), des polyamides, leurs homopolymères et leurs associations et copolymères.

Le film monocouche peut comprendre en outre des 5 constituants polymères supplémentaires choisis entre le polyéthylène, le polypropylène, le polyester, le poly-(téraphthalate d'éthylène), le poly-(chlorure de vinyle), le poly-(chlorure de vinylidine), le poly-(acétate de vinyle), des polyamides, leurs homopolymères et leurs associations 10 et copolymères.

Dans une forme de réalisation, un film comprenant la composition d'adhésif de la présente invention comprend de préférence une couche de polypropylène et/ou une couche de polypropylène orienté, et/ou une couche de polypropylène 15 à orientation biaxiale.

Adhésifs thermofusibles

Dans une forme de réalisation particulière, les adhésifs de la présente invention peuvent être utilisés dans une composition d'adhésif thermofusible. Les adhésifs 20 thermofusibles existent sous forme d'une substance solide à température ambiante et peuvent être convertis en un liquide adhésif par chauffage. Les adhésifs thermofusibles sont habituellement appliqués sous forme fondu à un substrat.

25 Dans une forme de réalisation, une composition d'adhésif thermofusible comprenant la composition d'adhésif de la présente invention peut comprendre une composition d'adhésif correspondant à un pourcentage de déchirement des fibres du substrat de 75 % à 100 % à 25°C, de préférence un pourcentage de déchirement des fibres du substrat de 95 % à 30 100 % à 25°C. Dans une forme de réalisation préférée, la composition d'adhésif thermofusible comprenant la composition d'adhésif de la présente invention est un bien de consommation.

Adhésifs sensibles à la pression

Dans une forme de réalisation particulière, les compositions d'adhésifs décrites dans le présent mémoire peuvent être utilisées dans des compositions d'adhésifs sensibles à la pression. De la manière utilisée dans le présent mémoire, les « compositions d'adhésif sensibles à la pression » sont des compositions d'adhésif qui ont l'aptitude à une température égale ou approximativement égale à la température ambiante (environ 25°C) à mouiller suffisamment un substrat sous une pression douce et à former une liaison utile. De la manière utilisée dans le présent mémoire, l'expression « liaison utile » diffère en fonction de l'application du substrat et désigne un équilibre correspondant entre la force d'adhérence et la force cohésive. Dans une forme de réalisation, un adhésif sensible à la pression comprenant la composition d'adhésif de la présente invention peut avoir un temps de prise égal ou inférieur à 30 minutes.

Rubans

Dans une forme de réalisation particulière, les adhésifs de la présente invention peuvent être utilisés dans des rubans. Les rubans ont généralement une configuration permettant de faire adhérer deux ou plus de deux substrats les uns aux autres. Les rubans comprennent une composition d'adhésif appliquée à un élément de support. L'élément de support peut être choisi dans le groupe consistant en des films polymères, des films de polyester, des films à base de polyoléfines, des films de polyuréthane, des mousses de poly-(chlorure de vinyle), des mousses de polyéthylène, un polyuréthane non tissé, un polyester non tissé, une étoffe, un papier support, le papier, une matière polymère synthétique, une matière plastique, des polymères polyoléfiniques, tels que le polyéthylène et le polypropylène, un polyester, le poly-(téraphthalate d'éthylène), le poly-(chlorure de vinyle), le papier kraft, des polymères, des stratifiés, des papiers saturés de latex, un film, un papier de base pour

lithographie, un papier de base mince, une mousse de styrène, une mousse de polystyrène expansée, une étoffe tissée, une étoffe non tissée, une étoffe, le papier crêpe, des élastomères thermoplastiques et leurs associations. Un élément de support classique a une épaisseur variable comprise dans l'intervalle d'un micromètre à plusieurs centimètres. Des éléments de support particulièrement appréciés comprennent des polymères consistant en polypropylène orienté, polypropylène à orientation biaxiale et poly-(chlorure de vinyle). Des films de polymères consistant en polypropylène orienté, polypropylène à orientation biaxiale et poly-(chlorure de vinyle) sont des éléments de support particulièrement appréciés.

Les rubans peuvent être simple face ou double face, ce qui signifie que la matière adhésive est appliquée à une ou deux faces opposées de la matière de support. Le ruban peut comprendre une composition d'adhésif et une matière de séparation appliquée à des faces opposées d'un élément de support. Un ruban double face peut comprendre une première composition d'adhésif et une seconde composition d'adhésif appliquées à des faces opposées d'un élément de support. Au moins une des compositions consistant en la première composition d'adhésif et la seconde composition d'adhésif comprend la composition d'adhésif décrite dans le présent mémoire ; par exemple, l'une des ou les deux compositions d'adhésifs comprennent la composition d'adhésif de la présente invention.

Les rubans peuvent présenter une configuration de manière à faire adhérer divers substrats les uns aux autres, par exemple un premier substrat à un second substrat, ou bien les rubans peuvent présenter une configuration permettant l'adhérence à un seul substrat. Le premier substrat peut être constitué d'une matière identique à celle du second substrat, ou bien les substrats peuvent être formés de matières différentes. L'un des ou les deux substrats peuvent comprendre une matière

plastique, des polymères polyoléfiniques, l'acier inoxydable, le papier, le carton, le carton pour récipient, le carton pour étiquettes, le carton ondulé, le carton gris, le papier kraft, le carton, les panneaux de fibres, 5 une résine plastique, un métal, des alliages métalliques, une feuille métallique, une pellicule, un film, un film plastique, des stratifiés, des vêtements, des récipients, des instruments chirurgicaux, des dispositifs médicaux, le verre et des matières en feuilles.

10 Les rubans peuvent être fournis sous forme de rouleaux, de feuilles, de tampons ou sous d'autres formes déterminées par les besoins d'utilisation spécifique, pour protéger la composition d'adhésif adhérant à l'élément de support contre l'adhérence non voulue à des surfaces autres 15 que le substrat envisagé. Par exemple, la composition d'adhésif appliquée à la matière de support peut être appliquée à une matière de séparation jusqu'à l'utilisation. Les matières de séparation sont généralement appliquées au ruban pour conserver la force d'adhérence de 20 la composition d'adhésif et ont une configuration permettant d'en séparer le ruban. Les matières de séparation sont généralement utilisées lorsque le ruban est fourni sous forme de feuille ou de rouleau. La matière de séparation comprend habituellement un revêtement de 25 séparation, tel qu'un revêtement en silicium. Les rubans qui sont fournis sous forme de rouleau peuvent être utilisés avec un distributeur de ruban ou peuvent être déchirés manuellement. Des rubans qui sont fournis sous forme de tampon peuvent comprendre une composition 30 d'adhésif entre deux couches de séparation, au moins une couche de séparation étant revêtue d'une composition de revêtement de séparation.

La composition d'adhésif peut être appliquée à au moins une partie d'au moins une face de la matière de support. En général, la composition d'adhésif présente l'aptitude, à une température égale ou approximativement 35

égale à la température ambiante, de mouiller suffisamment un substrat sous une pression douce pour former une liaison utile. De la manière utilisée dans le présent mémoire, l'expression « liaison utile » désigne un équilibre de force d'adhérence (rupture adhésive au substrat) et de force cohésive (rupture interne de l'adhésif), qui est optimisé en fonction de l'application du ruban. Par exemple, la composition d'adhésif dans des rubans repositionnables peut avoir une force d'adhérence relativement faible par comparaison avec la force cohésive, avec pour résultat un ruban qui peut être enlevé sans laisser de résidu (par exemple d'adhésif) sur le substrat. A l'opposé, des rubans à haute performance, par exemple des rubans utilisés pour le transport et l'emballage, peuvent présenter à la fois une grande force adhésive et une grande force cohésive, avec pour résultat une rupture du substrat ou de l'élément de support.

Adhésif d'emballage

Dans une forme de réalisation, un adhésif d'emballage peut comprendre la composition d'adhésif de la présente invention. Un emballage peut comprendre également la composition d'adhésif de la présente invention, dans laquelle l'adhésif décrit dans le présent mémoire est appliqué à au moins une partie d'un ou plusieurs éléments d'emballage comprenant le papier, le carton, le carton pour récipient, le carton pour étiquettes, le carton ondulé, le carton gris, le kraft, le carton, les panneaux de fibres, une résine plastique, un métal, des alliages métalliques, une feuille métallique, un film, un film de matière plastique, des stratifiés, des matières en feuilles.

Dans une forme de réalisation, la présente invention peut comprendre un emballage comprenant la composition d'adhésif décrite dans le présent mémoire, où l'adhésif est appliqué à au moins une partie d'un ou plusieurs éléments d'emballage comprenant des cartons, des

récipients, des cageots, des boîtes, des boîtes ondulées et des barquettes.

Un emballage peut comprendre également la composition d'adhésif de la présente invention, où 5 l'adhésif est appliqué à au moins une partie d'un ou plusieurs éléments utilisés dans l'emballage de produits à base de céréales, de produits consistant en gâteaux secs, dans l'emballage de la bière, de produits alimentaires congelés, des sacs en papier, des gobelets, des boîtes de 10 lait, des boîtes de jus de fruits et des récipients pour le transport de denrées.

Travail du bois

Dans une forme de réalisation particulière, les adhésifs décrits dans le présent mémoire peuvent être 15 utilisés dans des procédés de travail du bois. Un procédé de travail du bois comprend la formation d'un article en bois en appliquant une composition d'adhésif à au moins une partie d'un élément structural. L'élément structural peut comprendre diverses matières qui comprennent, mais à titre 20 non limitatif, le bois ou le contreplaqué, ou une matière plastique ou un bois de placage. Par exemple, l'élément structural peut comprendre également le bois de construction, le bois, un panneau de fibre, un panneau de plâtre, le gypse, un panneau de revêtement, le 25 contreplaqué, le PVC, le mélaminé, un polyester, un papier imprégné et une feuille de roche. Un procédé de travail du bois peut être utilisé pour former des meubles pour l'intérieur, des meubles pour l'extérieur, des boiseries ornementales, des pièces moulées, des portes, des châssis, 30 des fenêtres, des éléments de charpente en bois et des éléments de meubles, par exemple. En conséquence, une forme de réalisation préférée est un bien de consommation en bois comprenant la composition d'adhésif de la présente invention.

Etiquettes

Dans une forme de réalisation particulière, les compositions d'adhésif décrites dans le présent mémoire peuvent être utilisées dans des étiquettes. En général, les 5 étiquettes sont destinées simplement à adhérer d'elles-mêmes à un substrat. Sous cette forme, les étiquettes ne sont pas destinées à être des constituants structuraux. En résultat, les étiquettes peuvent avoir une faible résistance interne et une faible force d'adhérence.

10 Les étiquettes comprennent une couche d'une composition d'adhésif appliquée sous forme d'un revêtement sur un élément de support, qui peut avoir une surface de séparation sur la face opposée à la composition d'adhésif. Un revêtement de séparation d'une étiquette est destiné à 15 adhérer à l'étiquette jusqu'au moment de l'application de l'étiquette à son substrat envisagé. Des éléments de support d'étiquettes sont bien connus dans le domaine des étiquettes. N'importe quel élément de support convenable peut être utilisé dans la présente invention. Les éléments 20 de support peuvent comprendre un film de polymère, un film de polyester, un film à base de polyoléfine, un film de polyuréthane, une mousse de poly-(chlorure de vinyle), une mousse de polyéthylène, un polyuréthane non tissé, un polyester non tissé, une étoffe tricotée, le papier, une 25 matière polymère synthétique, une matière plastique, une polyoléfine, le polyéthylène, le polypropylène, le polyester, le poly-(téraphthalate d'éthylène), le poly-(chlorure de vinyle), le papier kraft, des polymères, un stratifié, un papier saturé de latex, une feuille 30 métallique, le papier de base pour lithographie et le papier de base mince, une mousse de styrène, une mousse stratifiée, une mousse de polystyrène expansée, une étoffe tissée, une étoffe non tissée, un vêtement, le papier crêpe, une matière thermoplastique et des mélanges de 35 polyéthylène et de polypropylène, par exemple.

Des substrats convenables peuvent comprendre une matière plastique, des polyoléfines, l'acier inoxydable, le papier, le carton, le carton pour récipient, le carton pour étiquettes, le cardon ondulé, un panneau de particules, le 5 papier kraft, le carton, un panneau de fibre, une résine plastique, un métal, des alliages métalliques, une feuille métallique, une pellicule, un film, un film plastique, des stratifiés, des vêtements, des récipients, des instruments chirurgicaux, des dispositifs médicaux, le verre et des 10 matières en feuilles, par exemple.

Les étiquettes peuvent être sous forme de rouleaux, de feuilles ou être sous d'autres formes déterminées par les besoins d'utilisation spécifiques, de telle sorte qu'elles soient protégées contre l'adhérence 15 non voulue à d'autres surfaces. De la manière décrite ci-dessus, les étiquettes peuvent être stratifiées à un revêtement de séparation pour empêcher leur adhérence accidentelle à d'autres surfaces. Le revêtement de séparation de l'étiquette est fourni avec une couche de 20 séparation telle qu'une couche de silicium pour permettre l'élimination aisée du revêtement de séparation de l'étiquette. Les revêtements de séparation sont des feuilles qui sont revêtues d'une matière de séparation destinée à l'utilisation dans des étiquettes. Il est prévu 25 que le revêtement de séparation fournisse de manière reproductible un degré approprié de séparation à l'adhésif intéressant, n'ait pas d'effet néfaste sur l'adhésif et soit résistant au vieillissement de telle sorte que le degré de séparation reste relativement prévisible au cours 30 du temps.

Une étiquette peut comprendre un élément de support, une composition d'adhésif et un revêtement de séparation. La composition d'adhésif peut être appliquée à l'élément de support, tandis que le revêtement de 35 séparation peut être appliqué à la composition d'adhésif. En variante, la composition d'adhésif peut être appliquée

au revêtement de séparation, puis l'élément de support peut être appliqué à la composition d'adhésif. Le revêtement de séparation peut être ensuite éliminé de la composition d'adhésif avant application de l'étiquette à un substrat.

5 **Reliure**

Dans une forme de réalisation particulière, les adhésifs de la présente invention peuvent être utilisés en reliure. Pour des raisons de commodité, le terme « reliure » est utilisé pour décrire le procédé permettant 10 de produire des livres comprenant un élément de liaison, où une composition d'adhésif est appliquée à au moins une partie de l'élément de liaison. Cependant, les formes de réalisation décrites dans le présent mémoire ne sont pas limitées à des compositions d'adhésif convenables pour 15 relier seulement des livres. De la manière utilisée dans le présent mémoire, le terme « livres » est destiné à comprendre d'autres articles contenant des pages liées avec des compositions d'adhésif, tels que des livres de poche, des livres à couverture souple, des manuels d'instruction, 20 des magazines, des catalogues, des journaux, des annuaires, etc.

Dans une forme de réalisation, un article de reliure comprenant la composition d'adhésif de la présente invention peut comprendre un élément servant de liant 25 comprenant du papier ou papier de base épais. Dans une forme de réalisation, l'adhésif de la présente invention peut correspondre à un pourcentage de déchirement des fibres du substrat de 75 % à 100 % à 22°C. De préférence, un article de reliure comprenant la composition d'adhésif 30 de la présente invention est un bien de consommation.

Marquages routiers

Dans une forme de réalisation particulière, les compositions d'adhésif décrites dans le présent mémoire peuvent être utilisées dans une composition pour le 35 marquage routier. Des compositions de marquage routier comprennent généralement une composition de liant et une ou

plusieurs charges appliquées à un ou plusieurs substrats. Le ou les substrats peuvent comprendre l'asphalte, le béton, un métal, la brique, un cailloutis, des matières céramiques, des matières polymères, des blocs de scories, 5 des surfaces souples de sport, des surfaces de cours de récréation, des pistes d'envol, des produits de substitution tartan, le béton, des métaux, le bitume, des briques, des carreaux, des plaques d'acier, le bois, le verre, des blocs de béton, la porcelaine, la pierre, des 10 panneaux de bois, des panneaux de particules, des pièces en bois de véhicules, des canevas et leurs associations.

La composition de marquage routier comprend une ou plusieurs charges pour augmenter la résistance aux conditions atmosphériques, la visibilité, le pouvoir couvrant, la résistance à l'abrasion, l'adhérence et/ou la reflectivité de la composition de marquage routier. En outre, certaines charges peuvent être ajoutées pour améliorer les propriétés rhéologiques totales de la matière thermoplastique de marquage routier, empêcher la 15 ségrégation de la composition de marquage routier, assurer le frottement de la composition de liant au substrat auquel elle est appliquée et/ou réduire le coût de la composition de marquage routier. Des charges qui peuvent être utilisées 20 à cette fin comprennent le sable, des pigments, des billes de verre, des billes à base de polymère, le carbonate de calcium, le marbre pilé, un agrégat, la dolomite, le talc, des perles de verre, des réflecteurs prismatiques, des 25 réflecteurs de lentilles, la calcite, le spath, le sable siliceux, le graphite, la cendre volante, la poussière de ciment, une argile, le feldspath, la néphéline, la silice 30 ultrafine, l'alumine, l'oxyde de magnésium, l'oxyde de zinc, le sulfate de baryum, le silicate d'aluminium, le silicate de calcium, des titanates, la chaux, des charges inorganiques réfléchissantes, des charges diluantes, des 35 billes, le sulfate de calcium, le mésasilicate de calcium, la poudre de quartz, la cendre volante calcinée, le mica,

le silicate de calcium, des fibres de verre, des colorants, le granite, le plâtre, la chaux éteinte, l'alumine, la terre de diatomées, des agents réfléchissants, des modificateurs, le blanc de plomb, la lithopone, le jaune de chrome, le jaune de cadmium, des billes de résine, des gels polymères, des polymères, des matières céramiques, le verre pilé, la pierre, le corindon, l'hydroxyde d'aluminium, l'oxyde de silicium, des bulles de verre et le nodécanoate de zinc. Des exemples de pigments comprennent le dioxyde de titane, l'oxyde de zinc, l'oxyde de magnésium, le chromate de plomb et leurs mélanges. Le type et la quantité de pigment sont choisis en fonction du but spécifique pour le marquage routier, qui peut être aisément déterminé par l'homme de l'art. En outre, une ou plusieurs charges peuvent être ajoutées à la composition de marquage routier pour conférer une couleur, une opacité ou une teinte à la composition de marquage routier.

Une caractéristique clé des compositions de marquages routiers est la visibilité dans toutes les conditions ambiantes. En conséquence, la composition de marquage routier peut comprendre une ou plusieurs charges réfléchissantes. L'incorporation d'une ou plusieurs charges réfléchissantes à la composition de marquage routier rend maximale la visibilité des marquages routiers sous la pluie et à l'obscurité par la lumière réfléchissante provenant des phares d'un véhicule. Une ou plusieurs charges réfléchissantes peuvent être incorporées à la composition de marquage routier en une quantité suffisante pour conférer une visibilité accrue à la composition par la lumière réfléchissante. Des charges réfléchissantes convenables comprennent, mais à titre non limitatif, des billes de verre, des billes polymères, le sable, des composés de silice, des matières céramiques et/ou n'importe quelle autre charge réfléchissante utilisée habituellement à de telles fins dans des compositions de marquages routiers. Des billes représentent la charge réfléchissante

préférée et comprennent, mais à titre non limitatif, des billes à base de polymère ou des billes de verre. Les billes de verre sont hautement appréciées. Les billes ne doivent pas avoir un effet néfaste sur la force cohésive du liant refroidi, de telle sorte qu'une liaison résistante puisse être engendrée entre le liant et les billes. L'impératif principal consiste en le fait que les billes soient stables à la chaleur appliquée au cours de la préparation du mélange et de l'application de la composition de marquage routier. De préférence, les billes doivent rester stables lorsqu'elles sont soumises à une température supérieure à au moins 200°C pendant une période de temps d'environ 20 minutes.

Des billes préparées à partir de polymères doivent être capables de résister à la pression appliquée par le trafic routier habituel sans rupture ou écrasement. En outre, la charge réfléchissante doit être répartie uniformément dans la totalité du liant pour obtenir une uniformité de propriétés et conférer une longévité au caractère réfléchissant du marquage routier. Une distribution régulière de la charge réfléchissante provoque l'exposition des charges réfléchissantes nouvelles à la surface lorsque l'usure due au trafic routier et les conditions atmosphériques éliminent une couche supérieure du marquage routier. L'augmentation de la quantité de charge réfléchissante ajoutée à la composition de marquage routier permet également de maintenir des propriétés réfléchissantes satisfaisantes au cours du temps tout en augmentant la reflectivité du marquage routier. Si la quantité de charge réfléchissante présente dans la composition de marquage routier est faible, la capacité réfléchissante est détériorée lorsque la quantité de charges réfléchissantes dispersées dans la composition est réduite en raison de l'abrasion par les bandages pneumatiques tandis que, si la quantité de charge

réfléchissante ajoutée est trop grande, la composition de marquage routier a une résistance mécanique réduite.

Dans une forme de réalisation préférée, une composition de marquage routier comprenant un liant 5 comprenant la composition d'adhésif de la présente invention et une ou plusieurs charges comprend un liant comprenant en outre un copolymère ayant une valeur de Mw de 100 000 à 250 000.

Dans une forme de réalisation, une composition de 10 marquage routier comprenant un liant comprenant la composition d'adhésif de la présente invention peut comprendre également une ou plusieurs cires telles que des cires polaires, des cires non polaires, des cires de Fischer-Tropsch, des cires de Fischer-Tropsch oxydées, des 15 cires d'hydroxystéaramide, des cires fonctionnalisées, des cires de polypropylène, des cires de polyéthylène, des cires modificatrices, des polyéthylènes greffés avec de l'anhydride maléique avec des groupements acides comme fonctionnalités appendues, des cires paraffiniques, des 20 cires microcristallines, et leurs associations.

Dans une forme de réalisation, une composition de marquage routier comprenant un liant comprenant la composition d'adhésif de la présente invention peut comprendre également un ou plusieurs additifs de marquage 25 routier tels que des plastifiants, des huiles, des stabilisants, des antioxydants, des pigments, des matières tinctoriales, des additifs polymères, des agents antimousse, des conservateurs, des épaississants, des modificateurs de rhéologie, des agents hydratants, des 30 diluants, des composés phénoliques à encombrement stérique, des phosphates, des additifs antibloquants, des lubrifiants, des photostabilisants, des agents absorbant le rayonnement ultraviolet, des dispersants, des épaississants, des bases, des agents mouillants, des 35 retardateurs de flamme, des agents de réticulation, des durcisseurs, des opacifiants et l'eau. D'autres de ces

additifs comprennent des huiles telles que des huiles aliphatiques, des huiles naphténiques, des huiles blanches, des huiles de soja, leurs associations et leurs dérivés.

Des compositions de marquage routier comprenant un liant comprenant la composition d'adhésif de la présente invention peuvent comprendre en outre un ou plusieurs plastifiants comprenant des huiles minérales, des polybutènes, des phtalates, des huiles hydrocarbonées, des huiles de soja, des esters du type phtalate, des élastomères, des oligomères oléfiniques, des huiles végétales, le dibenzoate de cyclohexène-diméthanol et leurs associations et/ou du sable, des pigments, des billes de verre, des billes à base de polymère, le carbonate de calcium, le marbre pilé, un agrégat, la dolomite, le talc, des perles de verre, des réflecteurs prismatiques, des réflecteurs de lentilles, le spath du type calcite, le sable siliceux, le graphite, la cendre volante, la poussière de ciment, une argile, le feldspath, la néphéline, la silice ultrafine, l'alumine, l'oxyde de magnésium, l'oxyde de zinc, le sulfate de baryum, le silicate d'aluminium, le silicate de calcium, des titanates, la chaux, des charges inorganiques réfléchissantes, des charges diluantes, des billes, le sulfate de calcium, le mésasilicate de calcium, la poudre de quartz, la poudre d'argile flint calcinée, le mica, le silicate de calcium, des fibres de verre, des colorants, le granit, le plâtre, la chaux éteinte, l'alumine, la terre de diatomées, des agents réfléchissants, des modificateurs, le blanc de plomb, la lithopone, le jaune de chrome, le jaune de cadmium, des billes de résine, des gels polymères, des polymères, des matières céramiques, le verre pilé, la pierre, le corindon, l'hydroxyde d'aluminium, l'oxyde de silicium, des bulles de verre et le néodécanoate de zinc.

Dans une forme de réalisation préférée, une composition de marquage routier comprenant un liant comprenant la composition d'adhésif de la présente

invention et une ou plusieurs charges, comprend un liant qui comprend un ou plusieurs modificateurs comprenant des polymères modifiés avec de l'anhydride succinique et des oxydes métalliques.

5 Lorsqu'elles sont utilisées dans les compositions de marquages routiers, les charges sont efficaces pour augmenter la résistance mécanique du marquage routier et maintenir l'épaisseur du marquage routier ; cependant, l'utilisation des charges dans des quantités excessivement
10 grandes peut avoir pour résultat la production de marquages routiers fragiles. En résultat, la composition de marquage routier comprend 20 à 90 % en poids de la ou des charges. Dans un aspect, la ou les charges comprennent une quantité égale ou inférieure à 50 % en poids ou une quantité de 10 à
15 40 % en poids ou bien de 15 à 30 % en poids de la ou des billes. Dans un aspect supplémentaire, la ou les charges comprennent une quantité égale ou inférieure à 20 % en poids ou comprise dans l'intervalle de 2 à 15 % en poids ou de 3 à 10 % en poids du ou des pigments.

20 Dans un aspect, la composition de marquage routier comprend 10 à 80 % en poids du liant, la composition de liant comprenant le polymère de l'invention décrit dans le présent mémoire.

25 De préférence, une composition de marquage routier comprenant un liant comprenant la composition d'adhésif de la présente invention comprend un liant qui comprend une quantité égale ou inférieure à 30 % en poids d'une ou plusieurs cires et/ou une quantité égale ou inférieure à 80 % en poids d'un ou plusieurs agents
30 d'adhésivité et/ou une quantité égale ou inférieure à 20 % en poids d'un ou plusieurs plastifiants et/ou une quantité égale ou inférieure à 5 % en poids d'un ou plusieurs agents d'adhésivité ou polymères modifiés avec un acide et/ou une quantité égale ou inférieure à 5 % en poids d'un ou plusieurs stabilisants et/ou une quantité égale ou inférieure à 40 % en poids d'un ou plusieurs additifs

polymères et/ou une quantité égale ou inférieure à 10 % en poids d'un ou plusieurs opacifiants et/ou une quantité égale ou inférieure à 1 % en poids d'un ou plusieurs antioxydants. Dans une forme de réalisation préférée, une 5 composition de marquage routier comprenant un liant comprenant la composition d'adhésif de la présente invention a une luminance égale ou supérieure à 70.

Agents d'étanchéité

Dans une forme de réalisation particulière, les 10 compositions d'adhésifs décrites dans le présent mémoire peuvent être utilisées dans une composition d'agent d'étanchéité. Le but d'un agent d'étanchéité consiste à maintenir une jonction étanche entre deux surfaces d'un substrat unique, en réparant ainsi le substrat, ou bien, en 15 variante, à établir ou maintenir une jonction étanche entre deux substrats. Ainsi, une composition d'agent d'étanchéité comprenant un mélange comprenant la composition d'adhésif de la présente invention est utilisée en appliquant le mélange à au moins une partie d'une surface d'un substrat à 20 joindre de manière étanche.

Les substrats peuvent comprendre le béton, un matériau de toiture, le marbre, l'aluminium anodisé, la brique, le mortier, le granit, le calcaire, la porcelaine, le verre, des surfaces peintes, le bois, le poly-(chlorure de vinyle), un polyacrylate, un polycarbonate, le polystyrène, des étoffes, des joints d'étanchéité, une matière plastique, la pierre, des matériaux de maçonnerie, des conduits, des tuyaux souples, un métal, des câblages, des skis, le polyéthylène, le polypropylène, le polyester, 25 une résine acrylique, le PVDC, le papier, un copolymère éthylène-acétate de vinyle, des automobiles, des bâtiments, des avions, des panneaux, des ponts, des os, un pavement, des portes rabattables, des panneaux de portes, des passages de roues, des marchepieds, des cloisons coupe-feu, 30 des rebords de plancher, des coffres et des panneaux de plancher. Par exemple, les compositions d'agents

d'étanchéité peuvent être utilisées pour réparer des canalisations présentant des fuites ou des pare-brises fissurés sur des automobiles. Des agents d'étanchéité produisent en outre des joints élastiques de supports de charge entre deux ou plus de deux surfaces et empêchent le passage de l'air, de l'eau et de la poussière à travers eux.

Des compositions d'agents d'étanchéité sont utiles non seulement pour remplir des vides et lier ainsi les surfaces d'un substrat dans une opération de réparation, mais peuvent également être utilisées pour lier un premier substrat à un autre substrat. L'industrie automobile, en particulier, est un utilisateur important d'agents d'étanchéité à cette fin. Des automobiles sont assemblées à partir de plusieurs composants structuraux qui sont joints ensemble de différentes manières en fonction des composants particuliers et du degré de tension que devront subir les composants. Par exemple, des agents d'étanchéité sont utilisés dans les assemblages de panneaux de portières, de panneaux latéraux, de hayons arrières et de toits. Des assemblages supplémentaires d'automobiles qui sont soudés ou boulonnés ensemble utilisent des compositions d'agent d'étanchéité dans leurs jonctions. Les passages de roues, les éléments d'amortissement, les marchepieds, les cloisons pare-feu, les rebords de plancher, les plaques inférieures et les coffres sont d'autres exemples d'applications concernant les automobiles qui utilisent des agents d'étanchéité.

Quel que soit le but de son utilisation, une composition d'étanchéité est une matière remplaçant des brèches. En conséquence, lors de la formation d'une jonction étanche, les compositions d'étanchéité doivent présenter une élasticité qui est suffisamment faible pour que la composition d'étanchéité puisse s'écouler dans et remplir les brèches dans le substrat auquel elle est appliquée et, après solidification et ainsi durcissement de

l'agent d'étanchéité, elles remplissent encore suffisamment les brèches de manière à obturer hermétiquement le substrat. A l'état non durcie, la composition d'étanchéité doit rester collante et posséder une viscosité suffisamment faible pour garantir le mouillage adéquat du substrat.

Les compositions d'étanchéité ne sont de préférence pratiquement pas collantes au toucher après leur solidification ou leur durcissement. Après durcissement, les agents d'étanchéité doivent avoir une longévité suffisante pour résister à l'exposition aux conditions atmosphériques et conditions d'utilisation habituelles dans plusieurs applications. Principalement, un agent d'étanchéité doit former une barrière efficace contre l'oxygène, l'eau et l'air. Les agents d'étanchéité durcis doivent posséder une résistance à la fissuration, une résistance au retrait sous l'action de tensions mécaniques telles qu'une expansion dans le substrat à des températures élevées, de telle sorte que l'agent d'étanchéité ne présente pas de coulures ou d'écoulements au cours du temps. En particulier avec des substrats en verre, de fortes tensions peuvent provoquer la fissuration du verre. Bien que l'agent d'étanchéité doive être suffisamment rigide pour conserver sa forme générale et ses dimensions générales, il doit également rester suffisamment flexible pour présenter une reprise substantielle par étirage. En conséquence, un équilibre de grande force d'adhérence et de pourcentage élevé d'allongement et de faible module de traction est souhaitable pour le mélange utilisé comme agent d'étanchéité. Des compositions à grande force d'adhérence donnent généralement des jonctions étanches efficaces car, plus la force d'adhérence est grande, plus la force qui est nécessaire pour séparer le substrat du mélange est grande. Le pourcentage d'allongement du mélange correspond à l'aptitude de la composition à reprendre approximativement sa configuration initiale après avoir été soumise au degré indiqué d'allongement. Un pourcentage

élevé d'allongement est souhaitable pour conférer aux agents d'étanchéité une propriété d'auto-réparation extrêmement avantageuse. Cela signifie que les agents d'étanchéité se déforment pour tenir compte de la tension 5 exercée sur la partie étanchéifiée du substrat.

Dans une forme de réalisation préférée, le mélange d'étanchéité comprend en outre une ou plusieurs cires comprenant des cires polaires, des cires non polaires, des cires de Fischer-Tropsch, des cires de 10 Fischer-Tropsch oxydées, des cires d'hydroxystéaramide, des cires fonctionnalisées, des cires de polypropylène, des cires de polyéthylène, des cires modificatrices, des cires amorphes, des cires de carnauba, des cires d'huile de ricin, des cires microcristallines, la cire d'abeille, la 15 cire de carnauba, la cire de ricin, la cire de spermaceti, une cire végétale, la cire de candelilla, la cire du Japon, la cire d'ouricury, la cire d'écorce de douglas, la cire de son de riz, la cire de jojoba, la cire de cirier, la cire montan, la cire de tourbe, la cire d'ozokerite, la cire de 20 cérésine, la cire de pétrole, la cire paraffinique, la cire de polyéthylène, une cire hydrocarbonée modifiée chimiquement, une cire d'amide substituée et leurs associations et dérivés.

Dans une forme de réalisation, une composition 25 d'étanchéité comprenant un mélange qui comprend la composition d'adhésif de la présente invention peut comprendre en outre un ou plusieurs additifs comprenant des plastifiants, des huiles, des stabilisants, des antioxydants, des pigments, des additifs antibloquants, des 30 adjuvants de traitement, des agents neutralisants, l'eau, des matières tinctoriales, des additifs polymères, des agents antimousse, des conservateurs, des agents épaisseurs, des modificateurs de rhéologie, des agents hydratants, des charges, l'eau, des agents de réticulation, 35 des agents thixotropes, des agents tensioactifs, des activateurs d'adhérence, des agents de renforcement, des

agents d'allongement de chaîne, des stabilisants vis-à-vis de la lumière ultraviolette, des colorants, des solvants organiques, des stabilisants, des déshydratants, des agents mouillants, des agents de nucléation, des accélérateurs, 5 des durcisseurs et leurs associations ou dérivés.

Dans une forme de réalisation, une composition d'étanchéité comprenant un mélange qui comprend la composition d'adhésif de la présente invention, peut comprendre en outre une ou plusieurs charges comprenant la 10 silice, la terre de diatomées, le carbonate de calcium, l'oxyde de fer, l'huile de ricin hydrogénée, la silice ultrafine, le carbonate de calcium précipité, des silices ultrafines ayant subi un traitement hydrophobe, des carbonates de calcium précipités hydrophobes, le talc, des 15 oxydes de zinc, des poudres de poly-(chlorure de vinyle), des fongicides, le graphite, le noir de carbone, l'asphalte, des charges à base de carbone, une argile, le mica, des fibres, le dioxyde de titane, le sulfure de cadmium, l'amiante, la farine de bois, la poudre de 20 polyéthylène, des fibres broyées, des bulles, des billes, des agents thixotropes, la bentonite, le sulfate de calcium, l'oxyde de calcium, l'oxyde de magnésium et leurs associations ou dérivés.

Dans une forme de réalisation, une composition 25 d'étanchéité comprenant un mélange qui comprend la composition d'adhésif de la présente invention, peut comprendre en outre un ou plusieurs activateurs d'adhérence comprenant des silanes, des titanés, un organosilane, des composés acryliques, des acides, des anhydrides, des 30 résines époxy, des durcisseurs, des polyamides, des acrylates de méthyle, des résines époxy, des résines phénoliques, le polyisobutylène, des silanes à fonctionnalités aminoalkyle, mercaptoalkyle, époxyalkyle, uréidoalkyle, carboxy, acrylate et isocyanurate, le 35 mercaptopropyltriméthoxysilane, le glycidoxypropyl-triméthoxysilane, l'aminopropyltriéthoxysilane, l'amino-

éthylaminopropyltriméthoxysilane, l'uréidopropyltriméthyl-oxysilane, la bis-.gamma.-triméthoxysilyl-propylurée, l'isocyanurate de 1,3,5-tris-.gamma.-triméthoxysilylpropyle, le maléate de bis-.gamma.-triméthoxysilylpropyle, un fumarate 5 et le .gamma.-méthacryloxypropyltriméthoxysilane, l'amino-propyltriéthoxysilane et leurs associations et dérivés.

Dans une forme de réalisation, une composition d'étanchéité comprenant un mélange qui comprend la composition d'adhésif de la présente invention peut 10 comprendre en outre un ou plusieurs agents de réticulation comprenant des agents de réticulation du type oxime, des alkoxysilanes, des époxyalkylalkoxysilanes, des amidosilanes, des aminosilanes, des énoxysilanes, des tétraéthoxysilanes, le méthyltriméthoxysilane, le vinyl-15 triméthoxysilane, le glycidoxypropyltriméthoxysilane, le vinyl-tris-isopropénoxysilane, le méthyl-tris-isopropénoxysilane, le méthyl-tris-cyclohexylaminosilane, le méthyl-tris-sec.-butylaminosilane, des polyisocyanates et leurs associations ou dérivés.

Dans une forme de réalisation, une composition d'étanchéité comprenant un mélange qui comprend la composition d'adhésif de la présente invention, peut comprendre en outre un ou plusieurs solvants organiques 20 comprenant des solvants aliphatiques, des solvants cycloaliphatiques, des essences minérales, des solvants 25 aromatiques, l'hexane, le cyclohexane, le benzène, le toluène, le xylène et leurs associations ou dérivés.

Dans une forme de réalisation, une composition d'étanchéité comprenant un mélange qui comprend la 30 composition d'adhésif de la présente invention, peut comprendre en outre un ou plusieurs agents tensioactifs comprenant des polyorganosiloxanes contenant des groupes vinyle ou contenant des groupes mercapto, des macromonomères avec un polydiméthylsiloxane à terminaison 35 vinyle et leurs associations ou dérivés.

Dans une forme de réalisation, une composition d'étanchéité comprenant un mélange qui comprend la composition d'adhésif de la présente invention, peut comprendre en outre un ou plusieurs agents d'allongement de chaîne comprenant des aminosilanes, des amidosilanes, des acétoxysilanes, des aminoxylosilanes, le méthylvinyl-bis-N,-méthylacétamidosilane, le méthylhydrogénodiacétoxysilane, le diméthyl-bis-diéthylhydroxylaminosilane, le diméthyl-bis-sec.-butylaminosilane, des polyisocyanates et leurs associations ou dérivés.

Dans une forme de réalisation, une composition d'étanchéité comprenant un mélange qui comprend la composition d'adhésif de la présente invention, peut comprendre en outre un ou plusieurs antioxydants comprenant des thioesters, des phosphates, des phénols à encombrement stérique, le tétrakis-(méthylène-3-(3',5'-di-tertiobutyl-4-hydroxyphényl)-propionate)-méthane, le 2,2'-éthylène-bis-(4,6-di-tertiobutylphénol), le 1,1-3-tris-(2-méthyl-4-hydroxy-5-tertiobutylphényl)-butane, le 1,3,5-triméthyl-2,4,6-tris-(3,5-tertiobutyl-4-hydroxybenzyl)-benzène, le dipropionate de dilauryle, le tétrakis-(bêta-laurylthiopropionate) de pentaérythritol, des di- et polyphosphates d'alkylaryle, des thiophosphites et leurs associations ou dérivés.

Dans une forme de réalisation, une composition d'étanchéité comprenant un mélange qui comprend la composition d'adhésif de la présente invention, peut comprendre une proportion qui est égale ou inférieure à 30 % en poids d'une ou plusieurs cires.

30 Compositions de pavage

Dans une forme de réalisation particulière, les compositions d'adhésif décrites dans le présent mémoire peuvent être utilisées dans des compositions de pavage. Habituellement, les compositions de pavage comprennent un asphalte, un agrégat, une composition d'adhésif. Le terme « asphalte », de la manière utilisée dans le présent

mémoire, désigne n'importe laquelle de diverses matières solides ou semi-solides à température ambiante qui se liquéfient progressivement lors de leur chauffage, et dans lesquelles les constituants prédominants sont des bitumes naturels qui sont obtenus comme résidus dans le raffinage du pétrole. L'asphalte est définie plus en détail par Kirk-Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology, vol. 3, troisième édition (1978), pages 284 - 327, John Wiley & Sons, New York. Une description supplémentaire figure dans la publication intitulée « A Brief Introduction to Asphalt and some of its Uses » série de manuels N° 5 (MS-5), The Asphalt Institute, 7^{ème} édition, septembre 1974.

Des exemples de bitumes naturels comprennent des asphaltes naturels ou des asphaltes produits par raffinage du pétrole, des asphaltites, des distillats de pyrogénération, des résidus de distillation, ainsi que d'autres résidus de pyrogénération tels que des asphaltes de pyrogénération, le brai de pétrole, le brai de goudron de houille et leurs mélanges, par exemple. Une telle matière est souvent caractérisée par une valeur de pénétration de 0 à 300 ou plus de 300 (ASTM D-5-51), de préférence d'environ 40 à 300, avec un point de ramollissement compris dans l'intervalle d'environ 32 à 120°C (ASTM D-36-26), de préférence de 38 à 65°C.

Des sources utiles d'asphalte comprennent la plupart des sources qui sont actuellement disponibles dans le commerce. Par exemple, des asphaltes naturels et asphaltes de pétrole qui sont connus de manière générale pour des applications de revêtements de toitures et de pavages peuvent être utilisés. Les asphaltes naturels comprennent, par exemple, une asphaltite telle que la gilsonite, la grahamite et l'asphaltite, l'asphalte de lac tel que l'asphalte de Trinidad, et l'asphalte de roche. Les asphaltes de pétrole comprennent des asphaltes de distillation directe obtenus par distillation d'un pétrole brut (non soufflé et pratiquement non oxydé), un asphalte

soufflé produit par soufflage d'un gaz contenant de l'oxygène dans un asphalte de distillation directe en présence ou en l'absence d'un catalyseur, un asphalte d'extraction au solvant obtenu lorsqu'une matière asphaltique est séparée de la fraction de pétrole la contenant en utilisant du propane ou d'autres solvants, et un asphalte de pétrole fluxé qui est un mélange d'un asphalte de distillation directe et d'un solvant de pétrole léger. Les asphaltes peuvent comprendre également un goudron de pétrole et un ciment asphaltique. Les goudrons de pétrole comprennent un goudron de gasoil obtenu comme sous-produit lorsque des gaz sont produits à partir de fractions de pétrole, un tel goudron sous forme raffinée, le goudron fluxé, obtenu en mélangeant une fraction de pétrole légère avec un tel goudron, et le brai de goudron obtenu comme résidu en éliminant la fraction volatile d'un tel goudron. N'importe lesquels de ces types d'asphalte peuvent être utilisés seuls ou en association. Par exemple, un asphalte de distillation directe est utile pour des applications de pavage, et des asphaltes oxydés et asphaltes soufflés sont utiles pour des applications de revêtements de toitures.

Les compositions de pavage de la présente invention sont particulièrement utiles pour préparer des compositions d'asphaltes de revêtement. Ces compositions comprennent des asphaltes contenant un agrégat tels que ceux utilisés dans le pavage des routes, des ponts, des pistes d'aviation, et des trottoirs, ainsi que pour leur réparation localisée ou le raccordement. Les compositions de pavage de la présente invention peuvent être mélangées à un agrégat tandis qu'elles sont à l'état fluide ou fondu. Habituellement, la composition de pavage est mélangée à des agrégats préchauffés, préséchés pour former un mélange homogène d'agrégats enrobés uniformément. L'agrégat peut être chauffé dans des conditions de temps et de température qui sont suffisantes pour chasser pratiquement la totalité

d'humidité libre avant mélange. Au cours du mélange, la composition de pavage est habituellement à des températures d'environ 100°C à environ 160°C. Avant refroidissement de la composition résultante à une température à laquelle elle 5 perd son aptitude au traitement, elle peut être étalée sur un lit routier, par exemple, et ensuite compactée et soumise à un durcissement. Après durcissement, la composition de pavage comprend un agrégat lié par une matrice de liant asphaltique.

10 Le terme « agrégat », de la manière utilisée dans le présent mémoire, est destiné à désigner des particules solides ayant une gamme de dimensions comprenant des particules fines telles que le sable jusqu'à des particules relativement grossières telles que la pierre concassée, le 15 gravier ou les scories. Habituellement, un tel agrégat utilisé dans la préparation de compositions de pavage est constitué principalement de matières inorganiques, telles que la roche concassée, la pierre et dans certains cas le sable. Les dimensions des agrégats dépendent en partie de 20 l'application finale désirée d'une composition de pavage particulière. Par exemple, un agrégat plus volumineux est habituellement utilisé pour recouvrir une chaussée nouvelle ou resurfacer, comparativement à des compositions de réparation de fissures qui comprennent habituellement un 25 agrégat ayant de plus petites dimensions moyennes de particules. Bien entendu, l'agrégat, en particulier lorsqu'il est broyé ou concassé, peut être extrêmement irrégulier. Des exemples d'agrégats comprenant des matières inorganiques comprenant le sable, le gravier, la pierre 30 concassée, etc., certaines matières organiques comprenant des bandages pneumatiques recyclés et des matières thermoplastiques recyclées ainsi que des mélanges d'une ou plusieurs matières inorganiques et matières organiques. D'autres matières inorganiques ainsi que d'autres matières 35 organiques connues en tant que matières utiles comme agrégats, bien que n'étant pas précisées dans le présent

mémoire, peuvent également être utilisées dans les compositions de la présente invention.

La composition de pavage de la présente invention peut également être utile pour préparer des revêtements isolants améliorés. Un revêtement isolant est généralement appliqué sous forme d'asphalte chaud, d'asphalte fluxé ou d'asphalte émulsionné. L'asphalte fondu ou fluide est généralement pulvérisé par un camion, et l'agrégat est placé sur l'asphalte, avec ensuite l'incorporation par laminage ou compactage de l'agrégat dans l'asphalte pour finir l'application.

Les compositions de pavage de la présente invention, après formation, peuvent être manipulées par des techniques classiques pour les maintenir sous forme fluide ou fondu dans les conditions, par exemple, de construction de routes. Par exemple, les asphaltes peuvent être transformés en un asphalte fluxé en fluxant l'asphalte avec un solvant ou distillat volatil convenable. L'asphalte fluxé peut ensuite être mélangé directement à un agrégat et appliqué comme composition de pavage sous forme fluide, éventuellement aux températures ambiantes. Une autre technique classique pour fluidiser l'asphalte avant mélange à l'agrégat et transformation en une composition de pavage consiste à émulsionner l'asphalte par des techniques connues. Un avantage de ce procédé de fluidisation consiste en le fait que, après mélange à l'agrégat, il peut être appliqué comme composition de pavage à température ambiante.

Une considération technique clé dans la production d'une composition de pavage consiste à garantir la compatibilité chimique entre le ciment asphaltique et l'application finale envisagée de la composition de pavage. En ce qui concerne la compatibilité chimique, des facteurs tels que la présence de sels indésirables dans l'agrégat doivent être pris en considération, afin de réduire au

minimum la probabilité de dégradation des compositions de pavage à base d'asphalte.

- En outre, il est également nécessaire qu'une bonne adhérence de l'agrégat et du ciment asphaltique présents dans une composition de pavage existe pour garantir qu'un « mouillage » énergique de la composition d'asphalte et qu'un mélange efficace de ces matières se produisent, à la fois avant et après la mise en place des compositions de pavage à base d'asphalte sur une surface.
- En outre, les caractéristiques physiques de l'agrégat doivent également être prises en considération, c'est-à-dire dans certaines conditions dans lesquelles il est prévu qu'un trafic important et/ou de fortes charges soient rencontrés, et il est possible de choisir un mélange approprié aux schémas d'utilisation prévus.

Pour cette raison, la composition de pavage comprend un adhésif comprenant le polymère de la présente invention décrit dans le présent mémoire. De préférence, une composition de pavage comprenant de l'asphalte, un agrégat, la composition d'adhésif de la présente invention comprend un ou plusieurs asphaltes naturels, asphaltes de pétrole ou n'importe lesquelles de leurs associations et/ou de l'asphaltite, de la gilsonite, de la grahamite, du brai de mineraï lustré, de l'asphalte de lac, de l'asphalte de Trinidad ou de l'asphalte de roche et/ou une argile, de la pierre, du sable, une roche, du gravier et des scories et/ou du noir de carbone, des résidus miniers intermédiaires, des résidus de mine, du machefer, du laitier, de la cendre, des bandages pneumatiques broyés, une argile et le verre.

Dans une forme de réalisation préférée, une composition de pavage comprenant de l'asphalte, un agrégat et la composition d'adhésif de la présente invention comprend une proportion égale ou inférieure à 95 % en poids de l'agrégat.

Dans une autre forme de réalisation, une composition de pavage comprenant de l'asphalte, un agrégat et la composition d'adhésif de la présente invention comprend 90 à 96% en poids de l'agrégat.

5 Dans une autre forme de réalisation, une composition de pavage comprenant de l'asphalte, un agrégat et la composition d'adhésif de la présente invention comprend 80 à 99 % en poids de l'asphalte.

Bâtonnets de colle

10 Dans une forme de réalisation particulière, les compositions d'adhésif décrites dans le présent mémoire peuvent être utilisées dans un bâtonnet de colle. Les bâtonnets de colle sont vendus sous différentes formes, dont une consiste en bâtonnets de colle à base d'adhésif thermofusible. Des bâtonnets de colle à base d'adhésif thermofusible sont destinés habituellement à être utilisés dans les pistolets à colle. Les pistolets à colle sont adaptés à être tenus manuellement par un opérateur et comprennent une chambre de fusion dans laquelle une partie 15 terminale d'un bâtonnet de colle est reçue et fondue par la chaleur transmise à la chambre de fusion. La fusion progressive du bâtonnet de colle à base d'adhésif thermofusible peut être réalisée en entraînant par pression le bâtonnet de colle à base d'adhésif thermofusible dans la 20 chambre de fusion. L'adhésif fondu est distribué par une buse du pistolet lorsque le bâtonnet de colle à base d'adhésif thermofusible est introduit dans la chambre de fusion et y est fondu. En conséquence, le bâtonnet de colle à base d'adhésif thermofusible est chauffé à une 25 température d'application suffisante pour fournir sous forme fondue la colle à un substrat. Le substrat peut comprendre le papier, le carton, le carton pour boîtes, le carton pour étiquettes, le carton ondulé, le carton gris, le kraft, le carton compact, le panneau de fibre, une 30 résine plastique, un métal, des alliages métalliques, une feuille métallique, un film, un film en matière plastique, 35

des stratifiés, une matière en feuille, le bois, une matière plastique, le polystyrène, le Nylon, un polycarbonate, le polypropylène, le Styrofoam, des substrats poreux, le poly-(chlorure de vinyle), des parois, 5 un polyester ou leurs associations.

La température de l'application du bâtonnet de colle à base d'adhésif thermofusible est ajustée pour parvenir à une viscosité en masse fondu de l'adhésif suffisamment faible pour garantir un mouillage efficace des 10 substrats et fournir un temps d'application adéquat pour positionner des substrats après application de la colle à ceux-ci. Il est souhaitable que la composition d'adhésif devienne pratiquement non collante après refroidissement à une température approximativement égale ou inférieure à la 15 température ambiante. Les adhésifs destinés à être utilisés dans les bâtonnets de colle à base d'adhésif thermofusible doivent également présenter l'aptitude à se lier à divers substrats.

Un autre type de bâtonnet de colle est un 20 bâtonnet de colle à base d'adhésif sensible à la pression. Les bâtonnets de colle à base d'adhésif sensible à la pression sont des produits disponibles dans le commerce comprenant un corps d'adhésif solide placé dans un boîtier. De manière classique, un capuchon amovible ferme le 25 boîtier, le boîtier ayant un orifice à sa partie inférieure. L'orifice est situé dans un plan perpendiculaire à l'axe du bâtonnet de colle à base d'adhésif sensible à la pression. Le capuchon peut être enlevé lorsqu'on souhaite utiliser le bâtonnet de colle à 30 base d'adhésif sensible à la pression.

Les bâtonnets de colle à base d'adhésif sensible à la pression ne nécessitent pas un chauffage pour l'application à un substrat, mais produisent un dépôt d'adhésif sur le substrat simplement par application d'une 35 pression. De manière similaire, le substrat peut être ensuite fixé de manière adhésive à un autre substrat par

application d'une simple pression, car la colle appliquée par le bâtonnet de colle est adhésive à température ambiante.

Pour les adhésifs sensibles à la pression, au moins un constituant de la composition d'adhésif est liquide à température ambiante. Le constituant liquide confère une sensibilité à la pression ou une adhésivité de surface au bâtonnet de colle à base d'adhésif sensible à la pression à température ambiante. Des additifs polymères, des agents d'adhésivité et/ou des plastifiants sont souvent ajoutés à la composition d'adhésif de telle sorte que le bâtonnet de colle soit adhésif et une partie de celui-ci reste sur le substrat par contact.

Les bâtonnets de colle peuvent être constitués d'un mélange d'un polymère adhésif, d'un agent d'adhésivité et d'une cire. Les quantités des constituants sont modifiées pour obtenir un mélange adéquat de point de fusion, de température d'application, de temps d'application, de résistance de liaison, de longévité, de résistance à la chaleur dans la composition d'adhésif, en fonction de l'application. Il est souhaitable d'obtenir des compositions d'adhésif qui peuvent accepter efficacement une tension sans rupture adhésive, ce qui est mesuré par la résistance de liaison et le temps de rupture de liaison. La résistance de liaison et le temps de rupture de liaison sont de préférence élevés pour une composition d'un bâtonnet de colle. Un temps plus long de rupture de liaison augmente la flexibilité de la colle.

Dans une forme de réalisation préférée, un bâtonnet de colle comprenant un élément allongé comprend la composition d'adhésif de la présente invention, dans lequel l'adhésif comprend en outre un ou plusieurs additifs comprenant des plastifiants, des huiles, des stabilisants, des antioxydants, des synergistes, des pigments, des matières tinctoriales, des additifs polymères, des agents antimousse, des conservateurs, des agents épaississants,

des modificateurs de rhéologie, des agents hydratants, des charges, l'eau, des parfums, des retardateurs de flamme, des colorants, des antibiotiques, des antiseptiques, des agents antifongiques, des sels inorganiques, des agents 5 gélifiants, des liants, des agents tensioactifs, des bases, des agents antimicrobiens, des agents antimousse et/ou une ou plusieurs charges comprenant le polyéthylène, l'oxyde de titane et le carbonate de calcium.

Dans une forme de réalisation préférée, un 10 bâtonnet de colle comprenant un élément allongé qui comprend la composition d'adhésif de la présente invention comprend 5 à 30 % en poids du ou des sels inorganiques.

Dans une forme de réalisation préférée, un bâtonnet de colle comprenant un élément allongé qui 15 comprend la composition d'adhésif de la présente invention comprend une quantité égale ou inférieure à 5 % en poids d'un ou plusieurs agents consistant en des matières tinctoriales, des colorants, des antioxydants, des parfums ou des pigments.

20 Dans une forme de réalisation préférée, un bâtonnet de colle comprenant un élément allongé qui comprend la composition d'adhésif de la présente invention comprend une quantité égale ou inférieure à 1 % en poids d'un ou plusieurs agents antimicrobiens.

25 Dans une forme de réalisation préférée, un bâtonnet de colle comprenant un élément allongé qui comprend la composition d'adhésif de la présente invention renferme un adhésif qui a un pourcentage de déchirement des fibres du substrat de 75 % à 100 % à 25°C.

30 **Emballage de conduits**

Dans une forme de réalisation particulière, les adhésifs de la présente invention peuvent être utilisés dans des articles pour l'emballage de conduits. Des articles pour l'emballage de conduits ou emballages de 35 conduits peuvent être utilisés pour isoler ou réparer des fuites dans des récipients résistant à la pression, des

récipients industriels, des transformateurs, des conduits, des raccords, des réservoirs, des conteneurs et des récipients. En outre, les articles d'emballage de conduits peuvent être utilisés sur divers types de surfaces 5 comprenant des surfaces à partie plate, des joints circulaires et d'autres composants mécaniques. Les articles d'emballage de conduits décrits dans le présent mémoire peuvent être utilisés dans n'importe quel type d'industrie, tel que l'architecture, le bâtiment, la construction, 10 l'industrie alimentaire, les boissons, l'industrie minière, l'industrie pétrochimique, le traitement du pétrole et du gaz et le traitement de l'eau, par exemple.

Les articles d'emballage de conduits sont généralement formés en appliquant une composition d'adhésif 15 à au moins une partie d'un élément d'emballage. L'élément d'emballage peut comprendre des fibres de verre, des fibres, des articles tissés, des articles non tissés, une étoffe, une toile, le polyéthylène, le polypropylène, un caoutchouc acrylique, le EPDM, le caoutchouc nitrile, le 20 Nylon, un élastomère d'épichlorhydrique, un polysulfure, un élastomère acrylique ou le caoutchouc butyle, un polyisobutylène, par exemple. L'article d'emballage de conduits peut être formé de bois, de ciment, de béton, d'une étoffe non tissée, d'une étoffe tissée, d'aluminium, 25 d'acier inoxydable, de laiton, de nickel, de verre, de matière céramique vitrifiée, de matière céramique non vitrifiée, de carrelage, de poly(chlorure de vinyle), de poly-(téraphthalate d'éthylène), de plâtre, de stuc, de revêtements asphaltiques, de feutres de revêtement de 30 toitures, de membranes de polymère synthétique et d'un isolant polyuréthane en mousse, par exemple. L'élément d'emballage peut avoir n'importe quelle épaisseur. Par exemple, un élément d'emballage classique destiné à être utilisé dans le bâtiment peut avoir une épaisseur minimale 35 de 1,27 mm.

En conséquence, un article d'emballage de conduits comprenant la composition d'adhésif de la présente invention, et un élément d'emballage, peut comprendre l'adhésif placé au moins partiellement sur ou dans 5 l'élément d'emballage.

Dans une forme de réalisation préférée, un article d'emballage de conduits comprenant la composition d'adhésif de la présente invention comprend un ou plusieurs additifs polymères comprenant le caoutchouc butyle et le 10 polyisobutylène. Encore plus avantageusement, un article d'emballage de conduits comprenant la composition d'adhésif de la présente invention est un bien de consommation.

Verres de sécurité

Dans une forme de réalisation particulière, les 15 adhésifs décrits dans le présent mémoire peuvent être utilisés dans le verre de sécurité. Il existe deux types de verres de sécurité, le verre de sécurité stratifié et le verre de sécurité trempé. Le verre de sécurité stratifié réduit généralement la transmission des sons haute 20 fréquence et bloque 97 % du rayonnement ultraviolet. Le verre de sécurité trempé consiste en une seule pièce de verre qui est trempée par chauffage et refroidissement rapides du verre pour provoquer son durcissement, ce qui augmente la résistance mécanique du verre.

De la manière utilisée dans le présent mémoire, 25 le « verre de sécurité » est un article comportant une vitre transparente. Une fonction importante du verre de sécurité consiste en le fait que la composition d'adhésif qui est utilisée n'est pas affectée par les variations de température et que, dans le cas de la rupture du verre, la 30 composition d'adhésif maintient en place les morceaux de verre. En outre, la composition d'adhésif absorbe les tensions de cisaillement appliquées au verre de sécurité en raison des différentes vitesses de dilatation des 35 composants du verre, par exemple lorsque le verre de sécurité comprend une première couche de verre et une

seconde couche de polycarbonate. Le verre de sécurité comprend généralement des couches de matières, avec une couche d'adhésif appliquée à l'extérieur d'une couche, ou bien appliquée entre deux ou plus de deux couches pour les faire adhérer les unes aux autres. La vitre transparente est formée en appliquant une composition d'adhésif à un ou plusieurs panneaux transparents, la composition d'adhésif formant éventuellement un film sur le ou les panneaux transparents. Le ou les panneaux transparents peuvent être formés de polyvinylbutyral, de polyuréthane, de polymère d'acétate de vinyle, de polyéthylène, de polypropylène, de polycarbonate, de verre, de verre de silicate ou de l'une de leurs associations.

Dans une forme de réalisation, un article comprenant une vitre transparente comprend un ou plusieurs panneaux transparents ; et la composition d'adhésif de la présente invention est appliquée à au moins une des parties du ou des panneaux. Plus avantageusement, l'article comprend une vitre transparente comprenant un ou plusieurs panneaux transparents ; et la composition d'adhésif de la présente invention est appliquée à au moins une partie du ou des panneaux, le ou les panneaux transparents comprenant du polyvinylbutyral, du polyuréthane, un polymère d'acétate de vinyle, un polyéthylène, un polycarbonate, du verre, du verre de silicate ou l'une de leurs associations. Dans une forme de réalisation préférée, l'article est constitué de verre à l'épreuve des balles, de verre d'isolation phonique, et/ou de verre de sécurité. En outre, la composition d'adhésif de la présente invention peut former un film sur le ou les panneaux transparents.

Bardeaux de couverture

Dans une forme de réalisation particulière, les adhésifs de la présente invention peuvent être utilisés dans des bardeaux. Les bardeaux de couverture sont généralement formés d'un élément de couverture et d'un adhésif pour lier l'élément de couverture à un toit.

L'élément de couverture est généralement formé d'une tôle métallique, par exemple de cuivre, d'acier inoxydable terné, de zinc, d'aluminium ou de leurs alliages.

Des critères importants pour les bardeaux 5 comprennent la résistance à l'écrasement lorsque les bardeaux sont groupés en piles pour le transport, une température de fusion relativement basse pour permettre une auto-étanchéité sans application d'un dispositif de chauffage et une forte liaison entre les surfaces jointes, 10 présentant une grande résistance au vent et une bonne stabilité à basse température. D'autres considérations importantes comprennent une bonne résistance à la photo-oxydation ; en particulier l'aptitude à conserver des propriétés adhésives après exposition de l'adhésif à la 15 lumière solaire pendant plus de deux heures.

En outre, la composition d'adhésif doit présenter une propriété « de migration » à des températures basses de 32°C à 37°C afin de fournir des liaisons plus résistantes et une meilleure résistance au vent. De la manière utilisée 20 dans le présent mémoire, le terme « migration » désigne le phénomène lorsque la composition d'adhésif s'écoule partiellement dans la face de contact de la matière de couverture.

En conséquence, dans une forme de réalisation, un 25 bardeau comprend un élément de couverture ayant une première face et une seconde face, la composition d'adhésif de la présente invention étant appliquée à au moins une partie de la seconde face. Dans une autre forme de réalisation, l'élément de couverture comprend une tôle métallique, par exemple de cuivre, d'acier, de zinc, 30 d'aluminium, de leurs associations ou de leurs alliages, de l'asphalte de couverture, une étoffe, un agrégat et leurs associations. En outre, l'une ou l'autre face de l'élément de couverture peut comprendre du caoutchouc, des fibres de 35 verre, de l'aramide, du carbone, un polyester, un Nylon, de l'asphalte et/ou une tôle métallique, la tôle métallique

comportant du cuivre, de l'aluminium, leurs associations et leurs alliages.

Dans une forme de réalisation préférée, un élément de couverture comporte une première face et une 5 seconde face, la composition d'adhésif de la présente invention étant appliquée au moins une partie de la seconde face, la composition d'adhésif comprenant en outre une ou plusieurs matières bitumineuses, la ou les matières bitumineuses comprenant de préférence de l'asphalte, la 10 composition d'adhésif comprenant plus avantageusement une quantité égale ou inférieure à 80 % en poids de la ou des matières bitumineuses.

Revêtement réfléchissant

Dans une forme de réalisation particulière, les 15 adhésifs de la présente invention peuvent être utilisés dans des articles réfléchissants. Les articles réfléchissants sont formés en appliquant une matière réfléchissante à une surface d'un substrat pour conférer une reflectivité à une partie du substrat. La matière 20 réfléchissante peut comprendre n'importe quelle matière connue de l'homme de l'art. Par exemple, la matière réfléchissante peut comprendre des prismes et des billes de verre. La surface du substrat peut comprendre des routes, 25 des pistes cyclables, des panneaux routiers, des surfaces souples de sport, des surfaces de cours de récréation, des navires, des pistes, des passages pour piétons, des bâtiments, des cours de tennis, des pistes de conduite, des agents de substitution du tartan, des tours de forge de pétrole, des tunnels, le béton, des métaux, l'asphalte, le 30 bitume, des briques, des cailloux, des carreaux, des plaques d'acier, le bois, des matières céramiques, des matières polymères, le verre, des pieds-droits de tunnels, des barrières de circulation, des barrières, des conduits, des bassins, des rails de sécurité, des blocs de béton, des 35 bordures de trottoir, des emplacements de stationnement, la porcelaine, la pierre, des panneaux en bois, des panneaux

de particule, des pièces en bois pour véhicules, des blocs de scories, des fenêtres en verre, des bornes de signalisation, des cônes de signalisation, des canevas, des systèmes d'affichage à cristaux liquides, des lampes, des 5 copieurs, des panneaux électroniques, des étalonnages blancs diffus, et des lampes photographiques.

Une composition d'adhésif est appliquée à au moins une partie de la matière réfléchissante pour faire adhérer la matière réfléchissante au substrat. La 10 composition d'adhésif comprend le polymère de la présente invention décrit dans le présent mémoire.

L'article réfléchissant peut comprendre une surface de substrat choisie dans le groupe consistant en des routes, des pistes cyclables, des panneaux routiers, 15 des surfaces souples de sport, des surfaces de cours de récréation, des navires, des pistes, des passages pour piétons, des bâtiments, des cours de tennis, des pistes de conduite, des agents de substitution du tartan, des tours de forge de pétrole, des tunnels, le béton, des métaux, 20 l'asphalte, le bitume, des briques, des cailloux, des carreaux, des plaques d'acier, le bois, des matières céramiques, des matières polymères, le verre, des pieds-droits de tunnels, des barrières de circulation, des 25 barrières, des conduits, des bassins, des rails de sécurité, des blocs de béton, des bordures de trottoir, des emplacements de stationnement, la porcelaine, la pierre, des panneaux en bois, des panneaux de particule, des pièces en bois pour véhicules, des blocs de scories, des fenêtres en verre, des bornes de signalisation, des cônes de 30 signalisation, des canevas, des systèmes d'affichage à cristaux liquides, des lampes, des copieurs, des panneaux électroniques, des étalonnages blancs diffus, et des lampes photographiques.

Dans une forme de réalisation préférée, un 35 article réfléchissant comprend une matière réfléchissante appliquée au moins partiellement à une surface d'un

substrat avec la composition d'adhésif de la présente invention, l'article réfléchissant ayant une luminance égale ou supérieure à 70.

Autres articles

5 Dans une forme de réalisation, le polymère de la présente invention peut être un article qui a été moulé par injection, qui est un film, qui est un film extrudé, qui est un film coulé ou qui est une association de ceux-ci. L'article comprend de préférence un polypropylène riche en
10 structure syndiotactique amorphe et/ou un polypropylène riche en structure syndiotactique amorphe fonctionnalisé avec de l'anhydride maléique. L'article peut comprendre également la polyoléfine riche en structure syndiotactique amorphe placée sur un substrat non polaire, sur un substrat
15 polaire ou sur ces deux types de substrat. En conséquence, l'article de la présente invention peut comprendre la polyoléfine riche en structure syndiotactique amorphe et/ou la polyoléfine riche en structure syndiotactique amorphe fonctionnalisée placée sur du bois, du papier, du carton,
20 une matière plastique, une matière thermoplastique, du caoutchouc, un métal, une feuille métallique, des surfaces métallisées, une étoffe, des fibres non tissées, des fibres liées par filage, la pierre, le plâtre, le verre, des revêtements de SiO_x appliqués par évaporation d'oxyde de
25 silicium sur la surface d'un film, une mousse, une roche, des matières céramiques, des films, des mousses de polymère, des substrats revêtus avec des encres, des substrats revêtus avec des colorants, des substrats revêtus avec des pigments, le PVDC, le polyéthylène, le
30 polypropylène, des polyacrylates, des polymères acryliques, le poly-(téraphthalate d'éthylène), des substrats traités par décharge par effluve, des substrats traités à la flamme, des substrats irradiés avec un faisceau d'électrons, des substrats irradiés avec des rayons gamma,
35 des substrats traités par micro-ondes, des substrats silanisés, et leurs associations.

Mélange-maître

La présente invention peut comprendre également un procédé de formation de mélange-maître pour fournir le polymère de la présente invention à des fins de production de diverses matières polymères comprenant des articles, des films, etc., comprenant le mélange en masse fondu dans des conditions de fort cisaillement de la polyoléfine de la présente invention avec au moins un additif supplémentaire pour produire un concentré contenant 10 à 90 % en poids du polymère de la présente invention, qui peut être ensuite mélangé à d'autres constituants du produit final. Des exemples d'additifs convenables comprennent les additifs décrits dans le présent mémoire. La polyoléfine riche en structure syndiotactique amorphe, de préférence le polypropylène riche en structure syndiotactique amorphe, la polyoléfine riche en structure syndiotactique amorphe fonctionnalisée, de préférence la polyoléfine riche en structure syndiotactique amorphe greffée avec de l'anhydride maléique, de la présente invention peuvent être utilisés dans le mélange-maître toutes deux comme diluant, et comme matière concentrée qui est ensuite diluée dans le produit final. Dans une forme de réalisation, un procédé pour la production du mélange-maître peut comprendre une étape dans laquelle la polyoléfine riche en structure syndiotactique amorphe est fonctionnalisée simultanément avec la formation du concentré.

EXEMPLES**Préparation de a-srPP**

La polymérisation des échantillons a-srPPr-1-, a-srPPr-3, a-srPPr-4, a-srPPr-5, et a-srPPr-6 a été effectuée dans un réacteur-autoclave continu en acier inoxydable de 0,5 litre à un seul étage, rempli de liquide, en utilisant du diphenylméthylène-(fluorényl)-(cyclopentadiényl)-hafnium-diméthyle préactivé avec du tétrakis-(pentafluorophényl)-borate de N,N-diméthylanilinium. Le réacteur est équipé d'un agitateur, d'un élément de refroidissement par

eau/chauffage à la vapeur d'eau avec un régulateur de température, et d'un régulateur de pression. Le solvant et le propylène ont été purifiés par passage à travers un système de purification à trois colonnes avant leur pompage
5 dans le réacteur. Toutes les solutions de catalyseur ont été maintenues sous une atmosphère inerte ayant une teneur en eau inférieure à 1,5 ppm et ont été introduites dans le réacteur par des pompes de dosage. Le contact du catalyseur et du monomère s'est effectué dans le réacteur.

10 Le réacteur a été tout d'abord nettoyé en pompant de manière continue de l'hexane et un accepteur à travers le système de réacteur pendant au moins une heure à une température maximale autorisée (environ 150°C). Après nettoyage, le réacteur a été chauffé/refroidi à la
15 température désirée en utilisant un mélange eau/vapeur d'eau s'écoulant à travers la chemise du réacteur et a été réglé à une pression choisie avec un courant de solvant contrôlé. Les monomères et la solution de catalyseur ont été ensuite introduits dans le réacteur lorsqu'un régime
20 constant de fonctionnement a été atteint. Un système de régulation automatique de température a été utilisé pour réguler et maintenir le réacteur à une température choisie. Le début de l'activité de polymérisation a été déduit de l'observation d'un produit déchargé visqueux et d'une
25 température abaissée du mélange eau-vapeur d'eau. Une fois l'activité établie et après que le système a atteint l'équilibre, le réacteur a été mis en service en faisant fonctionner de manière continue le système dans les conditions établies pendant une période de temps d'au moins
30 5 fois le temps moyen de séjour avant de prélever des échantillons. Le mélange résultant, contenant essentiellement le solvant, le polymère et les monomères n'ayant pas réagi, a été recueilli dans un récipient collecteur après que le système a atteint un fonctionnement
35 d'origine constant. Du méthanol a été utilisé comme agent de désactivation du catalyseur. Les échantillons recueillis

ont été tout d'abord séchés à l'air dans une hotte pour provoquer l'évaporation et la plus grande partie du solvant, puis ont été séchés dans une étuve sous vide à une température d'environ 90°C pendant environ 12 heures. Les échantillons séchés dans une étuve sous vide ont été pesés pour obtenir les rendements. Toutes les réactions ont été conduites à une pression d'environ 350 psig et une température comprise dans la plage de 80 à 120°C. Les conditions expérimentales détaillées et les propriétés détaillées des polymères sont énumérées sur le tableau suivant.

Dans les exemples, les températures de polymérisation ont été modifiées pour faire varier le poids moléculaire et la tacticité du polymère. Les polymères produits ont un % de dyades [r] d'environ 58 à 75 %. Chacun représente également un polymère essentiellement amorphe.

Fonctionnalisation du a-srPP

Les échantillons de polypropylène riche en structure syndiotactique amorphe ont été ensuite fonctionnalisés en dissolvant environ 120 g du polymère dans du toluène pour produire une solution de polymère ayant une concentration en polymère d'environ 20 % en poids. 15 % en poids d'anhydride maléique (sur la base du a-srPPr particulier utilisé) ont été ensuite ajoutés à la solution, avec 2,5 % en poids de l'initiateur radicalaire consistant en 2,5-diméthyl-2,5-di-(tertiobutylperoxy)-hexane. La température réactionnelle était égale à 139°C pendant un temps d'environ 4 heures. Le groupe fonctionnel amide a été fourni en utilisant de la 1-vinyl-2-pyrrolidinone et le groupe fonctionnel acide a été fourni en utilisant de l'acide acrylique.

Les résultats sont présentés ci-dessous.

Polymère	a-srPPr-1	a-srPPr-3	a-srPPr-4	a-srPPr-5	a-srPPr-6	iPP-g-MA comparatif
Vitesse d'introduction de catalyseur (mol/min)	1,75E-06	1,75E-06	1,75E-06	1,75E-07	8,76E-06	
Vitesse d'introduction de propylène (g/min)	14	14	14	14	14	
Vitesse d'introduction d'hexane (ml/min)	90 90 90	90	90	90	90	
Température de polymérisation °C	110	120	107	94	90	
Mn (kg/mol)	23	17	34	74	128	
Mw (kg/mol)	62	43	86	188	311	
Mz (kg/mol)	148	80	177	385	606	
G' vis	1,08	0,98	1,05	1,11	1,19	
Fraction molaire de triades par ¹³ C-RMN						
Mm		0,152	0,133	0,114	0,0922	
mr + rm		0,483	0,464	0,435	0,399	
Rr		0,365	0,403	0,451	0,509	
Fraction molaire de dyades par ¹³ C-RMN						
M		0,394	0,365	0,331	0,292	
R		0,606	0,635	0,669	0,708	

Polymère fonctionnalisé						
Groupe fonctionnel	Anhydride maléique (MA)	1-vinyl-2-pyrroldidinone	Acide acrylique (AA)	Anhydride maléique (MA)	Anhydride maléique (MA)	Anhydride maléique (MA)
M _n (kg/mol)	8	8	8	17	23	29
M _w (kg/mol)	20	20	20	33	44	68
M _z (kg/mol)	38	38	38	55	71	116
% en poids de FG	3,20	1,00	1,00	1,92	1,00	1,00

Le iPP-g-MA est un polypropylène à modification maléique ayant un indice d'acide égal à 50,
une viscosité de 300 mPa.s à 190°C, disponible auprès de Chusei à Pasadena, Texas.

Caractérisation et essais

Aux fins de la présente invention et des revendications annexées, les essais suivants ont été utilisés, sauf indication contraire :

5 La résistance à la traction (résistance à la traction en rupture et allongement à la rupture) est mesurée suivant la norme ASTM D 1708. L'allongement à la rupture est également désigné dans le présent mémoire sous le nom de déformation à la rupture ou de pourcentage
10 d'allongement.

La résistance à l'arrachement (désignée également sous le nom d'adhérence de résistance à l'arrachement à un angle d'arrachement de 180°, de résistance à l'arrachement à 180°, d'adhérence de résistance à l'arrachement à 180°C, 15 de résistance à l'arrachement en T et d'arrachement en T) est mesurée suivant une version modifiée de la norme ASTM D-1876 (modifiée pour utiliser un échantillon de 1,27 cm de largeur et une vitesse de séparation de 5,08 cm par minute).

20 Le module de résistance à la traction à 100 % d'allongement et le module de Young sont déterminés suivant la norme ASTM E-1708.

Le module de stockage dynamique (appelé également module de stockage) est indiqué par G' et est déterminé de 25 la manière suivante. Habituellement, les échantillons sont testés en utilisant une configuration de flexion en trois points (TA Instruments DMA 2980). Une barre rectangulaire pleine moulée par compression est placée sur deux supports fixes ; une pince mobile applique une déformation 30 périodique aux points médians de l'échantillon à une fréquence de 1 Hz et une amplitude de 20 µm. L'échantillon est refroidi initialement à - 130°C, puis est chauffé à 60°C à une vitesse d'élévation de température de 3°C/min. Dans certains cas, des barres moulées par compression 35 peuvent être testées en utilisant d'autres configuration de déformation, à savoir une flexion à double élément en

porte-à-faux et un allongement en traction (Rheometrics RSAII). La déformation périodique dans ces configurations est appliquée à une fréquence de 1 Hz et une amplitude de déformation de 0,05 %. l'échantillon est refroidi à - 130°C 5 et ensuite chauffé à 60°C à une vitesse de 2°C/min.

La résistance au fluage est déterminée en utilisant la norme ASTM D-2293 et la formation de coulure est également désignée sous le nom de fluage.

L'adhésivité de bille roulante est déterminée en 10 utilisant la norme PSTC 6.

La résistance au cisaillement à chaud est déterminée en suspendant un poids de 1000 grammes à une bande de 25 mm de largeur de film MYLAR (polyester) revêtu du polymère ou de la formulation d'adhésif qui adhère à une 15 plaque en acier inoxydable avec une surface de contact de 12,5 mm x 25 mm. L'échantillon est placé dans un four ventilé à 40°C. Le temps jusqu'à ce qu'une rupture de tension se produise est enregistré.

L'adhésivité de sonde (appelée également 20 adhésivité de sonde Polyken) est déterminée suivant la norme ASTM D 2979.

La force d'adhérence est déterminée suivant la norme PSTC 7 et est appelée également adhérence en cisaillement ou résistance au cisaillement.

25 La densité est déterminée suivant la norme ASTM D792 à 25°C.

La couleur Gardner est mesurée suivant la norme ASTM D 1544-68.

La luminance est la réflectance « Y » en 30 coordonnée de couleurs CIE de la manière déterminée par la norme ASTM D 1925 divisée par 100.

La pénétration d'aiguille est mesurée suivant la norme ASTM D5.

35 La résistance de liaison est mesurée suivant la norme ASTM D3983.

L'adhérence à une surface routière est mesurée suivant la norme ASTM D4541.

Le temps de prise est défini à des fins d'utilisation dans la présente invention en tant que le temps nécessaire pour qu'un adhésif et un substrat comprimés sous forme d'un assemblage se fixent l'un à l'autre avec une adhérence suffisante pour parvenir à un déchirement des fibres du substrat lorsque ces éléments sont séparés. Ces temps de prise ont été mesurés en plaçant 5 un point fondu d'adhésif sur un substrat consistant en une chemise fixé par un ruban adhésif à une table plate. Une patte de chemise (2,5 cm x 7,6 cm) a été placée sur le point 10 3 secondes plus tard et comprimée avec un poids de 500 grammes. On a laissé le poids reposer pendant un temps 15 d'environ 0,5 à environ 10 secondes. Les éléments de l'assemblage ainsi formé ont été séparés pour contrôler un degré de liaison suffisant pour produire un déchirement des fibres du substrat. Le temps de prise a été noté comme le temps minimal requis pour que cette liaison se produise. 20 Des échantillons de référence d'adhésifs disponibles dans le commerce ont été utilisés pour étalonner ce procédé.

Les poids moléculaires (moyenne en nombre du poids moléculaire (M_n), moyenne en poids du poids moléculaire (M_w) et moyenne z du poids moléculaire (M_z)) 25 ont été déterminés en utilisant un appareil de chromatographie d'exclusion dimensionnelle (SEC) Waters 150 équipé d'un détecteur de différents indices de réfraction (DRI), d'un détecteur de diffusion de lumière directe à petit angle (LALLS) et d'un viscosimètre (VIS). Les détails 30 des étalonnages du détecteur ont été décrits autre part [Référence : T. Sun, P. Brant, R. R. Chance et W. W. Graessley, Macromolecules, volume 34, numéro 19, 6812 - 6820, (2001)] ; le SEC avec trois colonnes Mixed-B de 10 mm de PLgel de Polymer Laboratories, avec un débit nominal de 35 0,5 cm³/min, et un volume d'injection nominal de 300 microlitres était commun aux deux configurations du

détecteur. Les divers conduits de transfert, les diverses colonnes et les divers réfractomètres différentiels (le détecteur de DRI, utilisé principalement pour déterminer les concentrations de la solution subissant l'élution) 5 étaient placés dans un four maintenu à 135°C.

Le détecteur LALLS était le photomètre à diffusion de lumière à double angle modèle 2040 (Precision Detector Inc.). Sa cuve à circulation, située dans le four du SEC, utilise une source de lumière laser à diodes de 10 690 nm et collecte la lumière diffusée à deux angles, égaux à 15° et 90°. Seule la valeur de sortie à 15° a été utilisée dans ces expériences. Son signal a été envoyé à un panneau d'acquisition de données (National Instruments) qui stocke les lectures à une vitesse de 16 par seconde. La 15 moyenne des quatre lectures les plus basses a été calculée, puis un signal proportionnel a été envoyé à l'ordinateur SEC-LALLS-VIS. Le détecteur LALLS a été placé après les colonnes SEC, mais avant le viscosimètre.

Le viscosimètre était un viscosimètre à haute 20 température modèle 150R (Viscotek Corporation). Il consiste en quatre capillaires placés dans une configuration de pont de Wheatstone avec deux transducteurs de pression. Un transducteur mesure la chute de pression totale à travers le détecteur, et l'autre, placé entre les deux côtés du 25 pont, mesure la différence de pression. La viscosité spécifique pour la solution s'écoulant à travers le viscosimètre a été calculée d'après leurs valeurs de sortie. Le viscosimètre était placé à l'intérieur du four du SEC, positionné après le détecteur LALLS mais avant le détecteur DRI.

30 Le solvant pour l'expérience SEC a été préparé en ajoutant 6 grammes de butylhydroxytoluène (BHT) comme antioxydant à une bouteille de 4 litres de 1,2,4-trichlorobenzène (TCB) (de qualité pour réactifs Aldrich) et en attendant la solubilisation du BHT. Le mélange renfermant 35 le TCB a été ensuite filtré à travers un préfiltre en verre de 0,7 micromètre puis à travers un filtre en Téflon de

0,1 micromètre. Il existait un assemblage supplémentaire en ligne d'un préfiltre en verre de 0,7 micromètre/filtre en Téflon de 0,22 micromètre entre la pompe haute pression et les colonnes de SEC. Puis le TCB a été dégazé avec un 5 système de dégazage en ligne (Phenomenex, modèle DG-4000) avant de pénétrer dans le SEC.

Des solutions de polymère ont été préparées en plaçant le polymère sec dans un récipient en verre, en ajoutant la quantité désirée de TCB, puis en chauffant le 10 mélange à 160°C avec agitation continue pendant environ 2 heures. Toutes les quantités ont été mesurées par gravimétrie. Les masses volumiques du TCB utilisées pour exprimer la concentration en polymère en unités masse/volume étaient égales à 1,463 g/ml à température ambiante 15 et 1,324 g/ml à 135°C. La concentration d'injection allait de 1,0 à 2,0 mg/ml, des concentrations plus faibles étant utilisées pour des échantillons de poids moléculaire plus élevé.

Avant d'entraîner chaque échantillon, le détecteur DRI et l'injecteur ont été purgés. Le débit dans 20 l'appareil a été ensuite porté à 0,5 ml/min, en laissant le détecteur DRI se stabiliser pendant 8 à 9 heures avant l'injection du premier échantillon. Le laser à ions argon a été actionné 1 à 1,5 heure avant l'entraînement des échantillons en faisant fonctionner le laser en mode hors 25 service pendant 20 à 30 minutes, puis en le commandant à pleine puissance en mode de régulation de lumière.

L'indice g' a été mesuré en utilisant le SEC avec un viscosimètre en ligne (SED-VIS) et les valeurs sont indiquées par g' à chaque poids moléculaire sur le 30 graphique de SEC. L'indice g' est défini par :

$$g' = \frac{\eta_b}{\eta_i}$$

où η_b désigne la viscosité intrinsèque du polymère ramifié et η_l désigne la viscosité intrinsèque d'un polymère linéaire ayant la même moyenne en viscosité de poids moléculaire (M_v) que le polymère ramifié. $\eta_l = 5$ $KM_v\alpha$, K et α étaient les valeurs mesurées pour des polymères linéaires et doivent être obtenues sur un appareil de SEC-DRI-LS-VIS identique à celui utilisé pour la mesure de l'indice g' . Pour les échantillons de polypropylène indiqués dans la présente invention, $K = 10$ $0,0002288$ et $\alpha = 0,705$ ont été utilisés. La méthode SEC-DRI-LS-VIS supprime la nécessité d'effectuer une correction pour tenir compte des polydispersités, puisque la viscosité intrinsèque et le poids moléculaire ont été mesurés à des volumes d'élution individuels, qui contiennent de manière 15 défendable un polymère à dispersion étroite. Les polymères linéaires choisis comme échantillons de référence à des fins de comparaison doivent avoir les mêmes valeurs de moyenne en viscosité du poids moléculaire, de teneur en monomère et de distribution de composition. Le caractère 20 linéaire du polymère contenant des monomères en C_2 à C_{10} est confirmé par ^{13}C -RMN suivant la méthode de Randall (Rev. Macromol. Chem. Phys. C29 (2&3), pages 285 - 297). Le caractère linéaire pour les polymères en C_{11} et plus de C_{11} est confirmé par analyse par CPG en utilisant un détecteur 25 MALLS. Par exemple, pour un copolymère de propylène, la RMN ne doit pas indiquer une ramification supérieure à celle du comonomère (ce qui signifie que, si le comonomère consiste en butène, les ramifications de plus de deux atomes de carbone ne doivent pas être présentes). Pour un 30 homopolymère de propylène, la CPG ne doit pas mettre en évidence les ramifications de plus d'un atome de carbone. Lorsqu'un échantillon linéaire de référence est désiré pour un polymère dont le comonomère est un comonomère en C_9 , ou plus de C_9 , il est possible de se référer à T. Sun, P. 35 Brant, R. R. Chance et W. W. Graessley, Macromolecules, volume 34, numéro 19, 6812 - 6820, (2001) pour les

- protocoles concernant la détermination des valeurs de référence pour ces polymères. Dans le cas de polymères syndiotactiques, l'échantillon de référence doit avoir une quantité comparable de syndiotacticité mesurée par ^{13}C -RMN.
- 5 La moyenne en viscosité de g' a été calculée en utilisant l'équation suivante :

$$g'_{vis} = \frac{\sum C_i \eta_{bi}}{\sum C_i KM_i^\alpha}$$

Les teneurs en anhydride maléique (MA) des polymères maléatés ont été déterminées de la manière suivante. Une quantité d'approximativement 0,5 g du polymère a été dissoute dans 150 ml de toluène à la température d'ébullition. Un titrage potentiométrique avec du TBAOH (hydroxyde de tétra-butylammonium) au moyen de bleu de bromothymol comme indicateur coloré a été effectué sur la solution chauffée dans laquelle les polymères n'ont pas précipité au cours du titrage.

La viscosité Mooney ML 1 + 4 à 125° a été déterminée suivant la norme ASTM D1646-90.

Le point de fusion maximal (T_m), la température de cristallisation maximale (T_c), la chaleur de fusion et la cristallinité ont été déterminés en utilisant le mode opératoire suivant d'après la norme ASTM E 794-85. Les résultats de calorimétrie à balayage différentiel (DSC) ont été obtenus en utilisant un appareil TA Instruments modèle 2920. Des échantillons d'un poids d'approximativement 7 à 10 mg ont été logés hermétiquement dans des récipients en aluminium pour échantillons. Les résultats de DSC ont été enregistrés en refroidissant tout d'abord l'échantillon à - 50°C et en le chauffant ensuite progressivement à 200°C à une vitesse de 10°C par minute. L'échantillon a été maintenu à 200°C pendant 5 minutes avant d'effectuer un second cycle de refroidissement-chauffage. Les premier et

second événements thermiques cycliques ont été enregistrés. Les aires sous les courbes ont été mesurées et utilisées pour déterminer la chaleur de fusion et le degré de cristallinité. Le pourcentage de cristallinité est calculé 5 en utilisant la formule [aire sous la courbe (J/gramme) / B (J/gramme)] x 100, où B est la chaleur de fusion pour l'homopolymère du constituant monomère principal. Ces valeurs de B doivent être obtenues dans le Polymer Handbook, quatrième édition, publié par John Wiley and Sons, New York, 1999. Une valeur de 189 J/g (B) a été 10 utilisée comme chaleur de fusion pour un polypropylène cristallin à 100 %. Pour des polymères présentant des pics multiples de fusion ou de cristallisation, le pic de fusion le plus élevé a été pris comme point de fusion maximal, et 15 le pic de cristallisation le plus élevé a été pris comme température de cristallisation maximale.

La température de transition vitreuse (Tg) a été mesurée sur la norme ASTM E 1356 en utilisant un appareil TA Instruments modèle 2920.

20 Viscosité en masse fondu (ASTM D-3236) (appelée également « viscosité », « viscosité Brookfield »). Les profils de viscosité en masse fondu ont été mesurés habituellement à des températures de 120°C à 190°C en utilisant un viscosimètre Brookfield Thermosel et une 25 broche numéro 27.

Essai d'adhérence

Du a-srPPr ou iPPr fonctionnalisé a été mélangé soigneusement et ensuite dégazé dans une étuve sous vide à 30 180°C, puis a été refroidi à 25°C. Cela a été effectué avant moulage et liaison pour supprimer la possibilité de la présence de bulles d'air lors de la fabrication ultérieure de la couche d'adhésif. Chacun des échantillons de a-srPPr fonctionnalisé a été ensuite moulé en une feuille mince de matière ayant une épaisseur de 0,4 mm à 35 180°C pendant 10 secondes. Pour la préparation des échantillons d'arrachement en T, cette feuille mince

d'échantillon d'adhésif a été stratifiée entre deux pièces de substrat en Mylar (0,0762 mm d'épaisseur ; utilisé tel qu'il a été fourni) dans un moule revêtu de Téflon en pression positive à une température de 180°C et une pression de 0,57 MPa pendant 10 secondes. Pour le substrat en iPP, un film coulé de 0,0762 mm d'un homopolymère, produit au moyen d'un métallocène, à une vitesse d'écoulement en masse fondue approximativement égale à 9 et un point de fusion de 150 à 151°C a été utilisé, avec une température de liaison plus basse, égale à 150°C. Tous ces stratifiés adhésif/substrat ont été coupés en échantillons de 1,3 cm de largeur. L'épaisseur d'adhésif était d'approximativement 0,2 à 0,3 mm. Les mesures d'arrachement en T en utilisant des échantillons triples ont été effectuées suivant une version modifiée de la norme ASTM-1876, dans laquelle un échantillon de 1,27 cm de largeur a été utilisé en raison de la disponibilité limitée des échantillons, à température ambiante, à une vitesse de séparation de 850 µm/s au lieu de 25,4 cm par minute de la manière spécifiée par la méthode, sur un appareil d'essai Instron. L'adhérence a été mesurée par la résistance moyenne à l'arrachement :

$$\text{Résistance à l'arrachement} = F/w$$

25

où F est la force d'arrachement et w est la largeur de l'échantillon d'essai. AIF et CF désignent la rupture interfaciale apparente (adhésif présentant une rupture de liaison restant seulement sur un substrat en Mylar) et la rupture cohésive (adhésif présentant une rupture de liaison restant sur les deux substrats en Mylar), respectivement, par observation visuelle. Comme chaque mesure d'arrachement en T utilise des échantillons triples, AIF/CF signifie que deux échantillons présentent une rupture en mode AIF et un échantillon présente une rupture en mode CF. D'autre part, CF/AIF signifie que deux échantillons présentent une rupture en mode CF et un échantillon présente une rupture

en mode AIF. Les résultats sont présentés ci-dessous pour un certain nombre de polyoléfines fonctionnalisées.

Echantillon	Arrachement en T au Mylar (g/cm)	Mode de rupture	Arrachement en T au iPP (g/cm)	Mode de rupture
iPPr-g-MA	0,893	AIF	651,9	CF
a-srPPr-3-g-MA	1178,7	CF	1021,6	CF
a-srPPr-4-g-MA	1452,0	CF	1391,1	CF
a-srPPr-5-g-MA	296,4	AIF	1994,9	CF
a-srPPr-6-g-MA	408,9	AIF	> 1064,4	Rupture du substrat

5 Tous les polymères srPPr fonctionnalisés ont une plus forte adhérence à la fois au Mylar et au iPP, comparativement au MA-iPPr. En conséquence, le a-srPPr-g-MA améliore l'adhérence au Mylar sans que cela ne soit au détriment de l'adhérence au iPP.

10 Sur les tableaux suivants, certaines compositions sont des mélanges de a-srPPr ou de a-srPPr fonctionnalisé avec un polymère à base de propylène (POA) en la présence ou en l'absence d'un agent d'adhésivité et/ou d'une cire. Les homopolypropylènes POA (indiqués par aPP-iPP sur les 15 tableaux) ont été produits suivant les modes opératoires généraux décrits dans le document USSN N° 10/868 951 déposé le 15 octobre 2003. Les catalyseurs utilisés consistaient en di-(p-triéthylsilylphényl)-méthylène-(cyclopentadiényl)-(3,8-di-tertiobutylfluorényl)-hafnium-diméthyle (catalyseur 20 N° 1) et rac-diméthylsilyl-bis-(2-méthyl-4-phénylindényl)-zirconium-hafnium (catalyseur N° 2), et l'activateur utilisé était le tétrakis-(pentafluorophényl)-borate de N,N-diméthylanilinium. Les conditions détaillées de polymérisation et les propriétés détaillées des polymères 25 sont énumérées sur les tableaux suivants.

	aPP-iPP-1	aPP-iPP-2	aPP-iPP-3
Vitesse d'introduction du catalyseur N° 1 (mol/min)	1,65E-06	1,65E-06	1,65E-06
Vitesse d'introduction du catalyseur N° 2 (mol/min)	9,45E-08	9,45E-08	9,45E-08
Propylène (g/min)	14	14	14
Hexane (ml/min)	90	90	90
Température de polymérisation (°C)	125	120	115
Mn (kg/mol)	17,8	19,2	21,3
Mw (kg/mol)	35,5	44,4	54,9
Mz (kg/mol)	63,8	83,7	112,8
Tc (°C)	88,1	90,2	91,8
Tm (°C)	127,1	138,1	140,8
Tg (°C)	- 5,8	- 4,7	- 4,2
Chaleur de fusion (J/g)	37,4	38,3	38,0
Viscosité à 190°C (mPa.s)	1890	3970	11450

Polymère	aPP-iPP-4	aPP-iPP-5	aPP-iPP-6
Catalyseur N° 1 dans le mélange de catalyseurs (% en moles)	86	86	86
Température de polymérisation dans le réacteur de tête (°C)	132	130	135
Température de polymérisation dans le réacteur de queue (°C)	132	131	135
Concentration d'accepteur dans la charge d'alimentation (millionièmes en poids)	24	24,5	25
Concentration en catalyseur dans la charge d'alimentation (millionièmes en poids)	4,6	4,1	4,2
Concentration d'activateur dans la charge d'alimentation (millionièmes en poids)		73,5	4,7
Concentration de propylène dans la charge d'alimentation (% en poids)	30	28,6	29,2
Eau de désactivation (g/h)	2,72	2,72	4,54
Viscosité à 190°C (mPa.s)	2400	1600	1500
Mw (kg/mol)	41,4	41,1	29,3
Mn (kg/mol)	19,4	19,6	13,1
Mz (kg/mol)	76,6	76	62,6
Tc (°C)	79,9	77,8	68
Tm (°C)	139	132	136
Chaleur de fusion (J/g)	31,5	28,7	22

Adhérence au Mylar des compositions sans agent d'adhésivité

	Arrachement en T, g/cm	Mode de rupture
aPP-iPP-1	5,4	AIF
aPP-iPP-1 + 20 % en poids de a-srPPr-3	17,8	AIF
aPP-iPP-1 + 20 % en poids de iPPr-g-MA	33,9	CF
aPP-iPP-1 + 20 % en poids de a-srPPr-1-g-amide	17,8	AIF
aPP-iPP-1 + 20 % en poids de a-srPPr-1-g-MA	85,7	AIF
aPP-iPP-2	5,4 ≡ P ₁	AIF/CF
aPP-iPP-2 + 20 % en poids de a-srPPr-3	7,1	AIF
aPP-iPP-2 + 20 % en poids de iPPr-g-MA	35,7	CF
aPP-iPP-2 + 20 % en poids de a-srPPr-1-g-acide	8,9	AIF
aPP-iPP-2 + 20 % en poids de a-srPPr-1-g-amide	14,3	CF
aPP-iPP-2 + 20 % en poids de a-srPPr-1-g-MA	216,1 ~ 40 P ₁	AIF
aPP-iPP-2 + 20 % en poids de a-srPPr-3-g-MA	326,8	CF/AF
aPP-iPP-2 + 20 % en poids de a-srPPr-4-g-MA	378,6	AF
aPP-iPP-2 + 20 % en poids de a-srPPr-5-g-MA	1121,6 ~ 200 P ₁	CF/AIF
aPP-iPP-2 + 20 % en poids de a-srPPr-6-g-MA	817,9	AIF
aPP-iPP-3	0,178	AIF
aPP-iPP-3 + 20 % en poids de a-srPPr-3	3,57	AIF
aPP-iPP-3 + 20 % en poids de iPPr-g-MA	57,1	CF
aPP-iPP-3 + 20 % en poids de a-srPPr-1-amide	16,1	AIF
aPP-iPP-3 + 20 % en poids de a-srPPr-1-g-MA	71,4	AIF

Le symbole « ≡ » signifie « est défini par ».

Adhérence au Mylar des compositions avec un agent d'adhésivité

(aPP-iPP/E-5380/modificateur polymère = rapport pondéral 72/8/20)

	Arrachement en T, g/cm	Mode de rupture
aPP-iPP-2/E-5380 (rapport pondéral 9 à 1)	7,1 = P ₂	AIF
aPP-iPP-2/E-5380/a-srPP-3	7,1	AIF
aPP-iPP-2/E-5380/iPPr-g-MA	25,0	CF
aPP-iPP-2/E-5380/a-srPPr-1-g-acide	16,7	AIF
aPP-iPP-2/E-5380/a-srPPr-1-g-amide	39,2	AIF
aPP-iPP-2/E-5380/a-srPPr-1-g-MA	383,9 ~ 50 P ₂	CF/AIF
aPP-iPP-2/E-5380/a-srPPr-3-g-MA	457,2	CF
aPP-iPP-2/E-5380/a-srPPr-4	8,9	AIF
aPP-iPP-2/E-5380/a-srPPr-4-g-MA	1041,2	CF
aPP-iPP-2/E-5380/a-srPPr-5	23,2	AIF
aPP-iPP-2/E-5380/a-srPPr-5-g-MA	2146,7	AIF/CF
aPP-iPP-2/E-5380/a-srPPr-6	3,57	AIF
aPP-iPP-2/E-5380/a-srPPr-6-g-MA	2459,3 ~ 350 P ₂	CF/

Le E-5380 est l'ESCOREZ® 5380, qui est une résine hydrocarbonée à base de dicyclopentadiène hydrogéné ayant un point de ramollissement par la méthode bille et anneau d'environ 85°C, disponible auprès d'ExxonMobil Chemical Co. à Houston, Texas.

Liaison au Mylar ou au iPP de POA modifiés

10

	Arrachement en T au Mylar (g/cm)	Mode de rupture	Arrachement en T au iPP (g/cm)	Mode de rupture
aPP-iPP-2/iPPr-g-MA	3,57	CF	517,9	CF
aPP-iPP-2/E-5380/iPPr-g-MA	25,0	CF	512,6	CF
aPP-iPP-2/E-5380	7,1	AIF	> 551,9	CF
aPP-iPP-2/E-5380/a-srPPr-3	16,1	AIF	> 1841,3	Rupture du substrat
aPP-iPP-2/E-5380/a-srPPr-1-g-MA	383,9	CF/AIF	> 1523,4	Rupture du substrat

POA modifiés avec un agent d'adhésivité et une cire

	PP-1 formulé	PP-2 formulé
aPP-iPP-4	79,4	-
aPP-iPP-5	-	81,6
E-2203 ($T_g = 47^\circ\text{C}$)	13,4	-
E-5690 ($T_g = 45^\circ\text{C}$)	-	9,02
Parafloint C80	6,7	8,68
Irganox 1010	0,50	0,69
Arrachement en T au Mylar	41,1	80,4
Mode de rupture	AIF	CF

5 Le E-2203 est l'ESCOREZ® 2203, qui est une résine hydrocarbonée à base aliphatique-aromatique ayant un point de ramollissement par la méthode bille et anneau d'environ 93°C. Le E-5690 est l'ESCOREZ® 5690, qui est une résine hydrocarbonée à base de monomère aromatique de 10 dicyclopentadiène hydrogéné ayant un point de ramollissement par la méthode bille et anneau d'environ 89°C. Ces deux résines sont disponibles auprès d'ExxonMobil Chemical Co., Houston, Texas. En l'absence de polyoléfine fonctionnalisée, les deux PP-1 et PP-2 formulés ont 15 présenté une faible adhérence au Mylar.

Adhérence au Mylar des compositions à base de aPP-iPP-6

(aPP-iPP/E-5380/modificateur polymère = rapport pondéral 72/8/20)

	Arrachement en T, g/cm	Mode de rupture
aPP-iPP-6	12,5	CF
aPP-iPP-6/E-5380 (rapport pondéral 9 à 1)	33,9	CF
aPP-iPP-6/E-5380/a-srPPr-3-g-MA	771,5	CF
aPP-iPP-6/E-5380/a-srPPr-4-g-MA	1239,5	CF
aPP-iPP-6/E-5380/a-srPPr-5-g-MA	1982,4	CF
aPP-iPP-6/E-5380/a-srPPr-6-g-MA	2143,2	CF

Comme le montrent les résultats figurant sur les tableaux ci-dessus, le a-srPPr fonctionnalisé offre un avantage en ce qui concerne les résistances à l'arrachement en T au Mylar de ces compositions. Il est manifeste que les groupes fonctionnels améliorent l'adhérence d'un polymère à base de propylène au Mylar, le groupe MA donnant les meilleurs résultats. En outre, la viscosité (ou le poids moléculaire) du polymère à base de propylène peut avoir une influence sur l'adhérence, le polymère de poids moléculaire moyen aPP-iPP-2 donnant les meilleurs résultats.

Comme le montrent également les exemples, les compositions de la présente invention ont présenté une adhérence accrue aux substrats polaires et aux substrats non polaires. Elles peuvent être appliquées à divers domaines, tels que les adhésifs, les couches d'étanchéité, les apprêts pour peintures, les activateurs d'adhérence, les agents interfaciaux, les agents de compatibilité, etc. Comme ci-dessus, certaines formulations de la présente invention ont été préparées en mélangeant le constituant 1, consistant en le polymère aPP-iPP, et une polyoléfine fonctionnalisée, telle que a-srPPr-g-MA, avec d'autres ingrédients, tels qu'un agent d'adhéritivité, une cire, un antioxydant, une huile plastifiante, un agent d'adhéritivité du type résine liquide et des ingrédients similaires, dans des conditions de mélange à faible ou fort cisaillement à des températures élevées pour former une masse fondue fluide. Les températures de mélange variaient dans l'intervalle d'environ 130°C à environ 190°C.

30 Fonctionnalisation, à base de solvant aliphatique, du a-srPP

Des homopolymères et copolymères à base de propylène amorphes ou de faible cristallinité ont été préparés et fonctionnalisés dans le cyclohexane, l'hexane ou des mélanges de solvants aliphatiques. Après fonctionnalisation, le produit peut éventuellement être

laisssé en solution pour être fourni comme apprêt pour, par exemple, l'adhérence des peintures pour pare-chocs TPO, ou peut être séché pour le mélange en masse fondu ou l'extrusion dans d'autres applications telles que des couches d'étanchéité, des pellicules pour des films et des objets moulés, des constituants dans des formulations d'adhésifs, etc. Les étapes inventives clés comprennent la fonctionnalisation dans un solvant aliphatique : a) ce qui évite l'utilisation d'un solvant aromatique et les problèmes d'environnement et de traitement accompagnant l'utilisation d'un solvant aromatique, et ce qui offre la possibilité de préparer, fonctionnaliser et délivrer le polymère de base pour son utilisation, toujours dans le même solvant, et b) ce qui permet l'utilisation directe de la solution de polymère provenant du réacteur de polymérisation pour la fonctionnalisation évitant des étapes de finissage et redissolution.

Exemples de fonctionnalisation

Exemple comparatif F1

5,1 g d'un polypropylène riche en structure syndiotactique amorphe ont été dissous dans 500 ml de xylène à 130°C. 1,2 ml de Luperox P (peroxybenzoate de tertiobutyle, AtoFina Inc., Ontario, Canada) et 4 ml de 1-vinyl-2-pyrrolidinone ont été ajoutés à la solution. La solution a été agitée pendant 2,5 heures. Le produit a précipité dans l'acétone et a été ensuite lavé en outre avec de l'acétone. Le produit a été séché sous vide pendant une nuit à 120°C.

Exemple comparatif 2

50 g d'un polypropylène riche en structure syndiotactique amorphe ont été fondus dans un mélangeur Brander à 190°C. 2,0 g de peroxyde de dicumyle et 4 ml de vinyl-2-pyrrolidinone ont été ajoutés et le mélange a été agité pendant 2,5 heures. Le produit a été précipité dans l'acétone et le produit a été lavé en outre avec de

l'acétone. Le produit a été séché sous vide pendant une nuit à 120°C.

Exemple F3

100 g d'un polypropylène riche en structure syndiotactique amorphe ont été dissous dans 700 ml de cyclohexane à 130°C. 3 g de peroxyde de dicumyle et 10 g d'anhydride maléique ont été ajoutés à la solution. La solution a été agitée pendant 2,5 heures. Le produit a été précipité dans l'acétone et le produit a été en outre lavé avec de l'acétone. Le produit a été séché sous vide pendant une nuit à 120°C.

Exemple F4

100 g d'un polypropylène riche en structure syndiotactique amorphe ont été dissous dans 700 ml de cyclohexane à 130°C. 3 g de peroxyde de dicumyle et 4 ml de 1-vinyl-2-pyrrolidinone ont été ajoutés à la solution. La solution a été agitée pendant 2,5 heures. Le produit a été précipité dans l'acétone et le produit a été lavé en outre avec de l'acétone. Le produit a été séché sous vide pendant une nuit à 120°C.

Exemple F5

100 g d'un polypropylène riche en structure syndiotactique amorphe ont été dissous dans 700 ml de cyclohexane à 130°C. 3 g de peroxyde de dicumyle et 8 ml de 1-vinyl-2-pyrrolidinone ont été ajoutés à la solution. La solution a été agitée pendant 2,5 heures. Le produit a été précipité dans l'acétone et le produit a été lavé en outre avec de l'acétone. Le produit a été séché sous vide pendant une nuit à 120°C.

30 Les résultats sont présentés ci-dessous :

Echantillon	Groupe fonctionnel	Solvant	Mn	Mw	Mz
SrPPr (matière de départ)	N/A	N/A	46	82,4	142,8
Comparatif F1	1-vinyl-2-pyrrolidinone	Xylène	43,2	82,1	12,8
Comparatif F2	1-vinyl-2-pyrrolidinone	Masse fondue	27,8	56,4	91,0
F3	Anhydride maléique	cyclohexane	28,5	57,7	92,0
F4	1-vinyl-2-pyrrolidinone	Cyclohexane	28,9	59,6	94,2
F5	1-vinyl-2-pyrrolidinone	Cyclohexane	31,1	60,5	96,1

Bien que la présente invention ait été décrite par référence à une forme de réalisation illustrative, il 5 est entendu par l'homme de l'art que diverses modifications peuvent être apportées et des équivalents peuvent être introduits en remplacement de ces éléments sans s'écartier du cadre de la présente invention. En outre, de nombreuses modifications peuvent être apportées pour adapter une 10 situation ou substance particulière aux enseignements de la présente invention sans s'écartier de son cadre essentiel. En conséquence, il est considéré que la présente invention ne doit pas être limitée à la forme de réalisation particulière décrite en tant que meilleur mode envisagé 15 pour la mise en pratique de l'invention, mais que la présente invention comprend toutes les formes de réalisation entrant dans le cadre des revendications annexées.

REVENDICATIONS

1. Polyoléfine riche en structure syndiotactique amorphe, caractérisée en ce qu'elle comprend plus d'environ 50 % en poids d'alpha-oléfines en C₃ à C₄₀ et 5 en ce qu'elle a :

environ 50 % à moins d'environ 80 % de dyades r, sur la base du nombre total de dyades r et m présentes dans le polymère ;

une chaleur de fusion égale ou inférieure à 10 10 J/g ; et

une teneur en cendre égale ou inférieure à 1 % en poids.

2. Polymère suivant la revendication 1, caractérisé en ce qu'il comprend environ 55 % de dyades r.

15 3. Polymère suivant la revendication 1, caractérisé en ce qu'il comprend au moins environ 6,25 % de pentades r à environ 31,6 % de pentades r, sur la base du nombre total de pentades r et m présentes dans le polymère.

20 4. Polymère suivant la revendication 1, caractérisé en ce qu'il comprend plus d'environ 60 % en poids de propylène.

5. Polymère suivant la revendication 1, caractérisé en ce qu'il comprend en outre au moins 0,5 % en poids d'éthylène, sur la base du poids total du polymère.

25 6. Polymère suivant la revendication 1, caractérisé en ce que la chaleur de fusion n'est pas détectable.

30 7. Polymère suivant la revendication 1, caractérisé en ce qu'il a une teneur en cendre égale ou inférieure à 0,1 % en poids.

8. Polymère suivant la revendication 1, caractérisé en ce qu'il a une masse volumique d'environ 0,85 à environ 0,88 g/ml.

35 9. Polymère suivant la revendication 1, caractérisé en ce qu'il a une vitesse d'écoulement en masse fondué égale ou supérieure à 0,2 g/10 min.

10. Polymère suivant la revendication 1, caractérisé en ce qu'une proportion d'environ 95 % en poids du polymère est soluble dans l'hexane, le cyclohexane, le xylène ou le toluène à 25°C, sur la base du poids total du polymère présent.

11. Polymère suivant la revendication 1, caractérisé en ce qu'il a une moyenne en poids du poids moléculaire d'environ 5 000 à environ 5 000 000 g/mol.

12. Polymère suivant la revendication 1, caractérisé en ce qu'il a une moyenne en nombre du poids moléculaire d'environ 5 000 à environ 3 000 000 g/mol.

13. Polymère suivant la revendication 1, caractérisé en ce qu'il a une moyenne z du poids moléculaire d'environ 10 000 à environ 10 000 000 g/mol.

14. Polymère suivant la revendication 1, caractérisé en ce qu'il a un indice g' d'environ 1,2 à environ 1,5, de la manière déterminée à la valeur de M_w du polymère.

15. Polymère suivant la revendication 1, caractérisé en ce qu'il n'a aucune température de cristallisation (T_c) discernable.

16. Mélange de polymères, caractérisé en ce qu'il comprend :

une polyoléfine riche en structure syndiotactique amorphe comprenant plus d'environ 50 % en poids d'alpha-oléfines en C_3 à C_{40} , environ 50 % à moins d'environ 80 % de dyades r , sur la base du nombre total de dyades r et m présentes dans le polymère ; une chaleur de fusion égale ou inférieure à 10 J/g et une teneur en cendre égale ou inférieure à 1 % en poids ; et

au moins un additif comprenant un polymère en C_2 à C_{40} , un copolymère en C_2 à C_{40} , un élastomère, un copolymère statistique, un copolymère résistant au choc, un polymère fluxionnel, un agent d'adhésivité, un agent de réticulation, un antioxydant, un agent neutralisant, un agent de nucléation, une charge, un activateur d'adhérence,

- une huile, un plastifiant, une cire, un polymère d'ester, une composition rendue tenace avec du caoutchouc, un polymère recyclé, un agent bloquant, un agent anti-bloquant, un pigment, un colorant, un adjuvant de 5 traitement, un stabilisant UV, un lubrifiant, un adjuvant, un agent tensioactif, un mélange-maître coloré, un agent améliorant l'écoulement, un adjuvant de cristallisation, une poly-alpha-oléfine, une huile de base du groupe III ou une de leurs associations.
- 10 17. Mélange de polymères suivant la revendication 16, caractérisé en ce que l'additif est choisi dans le groupe consistant un homopolypropylène, un propylène copolymérisé avec jusqu'à 50 % en poids d'éthylène ou une alpha-oléfine en C₄ à C₂₀, un 15 polypropylène isotactique, un copolymère statistique de propylène et d'éthylène, un copolymère statistique de polypropylène et de butène et/ou d'hexène, un polybutène, un polymère éthylène-acétate de vinyle, le polyéthylène ayant une masse volumique de 0,915 à moins de 0,935 g/cm³, 20 un polyéthylène linéaire, un polyéthylène ayant une masse volumique de 0,86 à moins de 0,90 g/cm³, un polyéthylène ayant une masse volumique de 0,90 à moins de 0,915 g/cm³, un polyéthylène ayant une masse volumique de 0,935 à moins de 0,945 g/cm³, un polyéthylène ayant une masse volumique 25 de 0,945 à 0,98 g/cm³, un polymère éthylène-acrylate de méthyle, un copolymère d'acide acrylique, un poly-(méthacrylate de méthyle), un poly-(chlorure de vinyle), un polybutène-1, un polybutène isotactique, une résine ABS, un caoutchouc éthylène-propylène, un EPR vulcanisé, un EPDM, 30 un élastomère SBS, un polyamide, un polycarbonate, une résine de PET, un polyéthylène réticulé, un copolymère d'éthylène et d'alcool vinylique, un polystyrène, un poly-1-ester, un homopolymère de polyacrylonitrile, un copolymère de polyacrylonitrile, un polyamide thermoplastique, un polyacétal, un poly-(fluorure de 35

vinyle), un polyéthylèneglycol, un polyisobutylène et une de leurs associations.

18. Mélange de polymères suivant la revendication 16, caractérisé en ce que l'additif comprend 5 un élastomère préparé en polymérisant le propylène avec l'éthylène en présence d'un catalyseur à base de métallocène chiral avec un activateur et éventuellement un accepteur, l'élastomère ayant une teneur moyenne en propylène, sur base molaire, d'environ 66 % à environ 92 %.

10 19. Mélange de polymères suivant la revendication 16, caractérisé en ce que l'additif comprend un copolymère de propylène semicristallin ayant :

A. une chaleur de fusion d'environ 0,5 J/g à environ 25 J/g,

15 B. une cristallinité d'environ 0,25 % à environ 15 %,

C. un point de fusion large unique d'environ 25°C à environ 75°C,

20 D. une moyenne en poids du poids moléculaire de 10 000 à 5 000 000 g/cm³,

E. une DMP (Mw/Mn) de 1,5 à 40,0, et/ou

F. une viscosité Mooney ML (1 + 4) à 125°C inférieure à 100.

20. Mélange de polymères suivant la revendication 16, caractérisé en ce que l'additif comprend une composition rendue tenace avec du caoutchouc, le caoutchouc étant un caoutchouc éthylène-propylène, un caoutchouc éthylène-propylène-monomère diénique, un caoutchouc Néoprène et/ou un caoutchouc de copolymère 30 séquencé styrénique, et le caoutchouc étant sous forme d'une phase discontinue dans une phase continue comprenant la polyoléfine riche en structure syndiotactique amorphe fonctionnalisée.

21. Mélange de polymères suivant la 35 revendication 16, caractérisé en ce que l'additif comprend un copolymère statistique produit en copolymérisant du

propylène dans un procédé en réacteur unique avec de l'éthylène, de telle sorte que le copolymère statistique comprenne environ 3 à environ 7 % en moles d'éthylène.

22. Mélange de polymères suivant la revendication 16, caractérisé en ce que l'additif comprend un copolymère statistique ayant une distribution de composition étroite, de telle sorte qu'une proportion de 75 % en poids du copolymère statistique soit isolée sous forme d'une ou deux fractions solubles adjacentes, avec le reste du polymère dans les fractions immédiatement précédentes ou suivantes de la manière déterminée par fractionnement thermique dans un hydrocarbure saturé.

23. Mélange de polymères suivant la revendication 16, caractérisé en ce que l'additif comprend un polymère fluxionnel comprenant un polymère isotactique linéaire comprenant des oléfines en C₂ à C₂₀, dont l'isotacticité due à la distribution statistique des erreurs stéréoscopiques dans la chaîne du polymère a une concentration en pentades [mmmmm] de 25 à 60 %, une moyenne en poids du poids moléculaire de 100 000 à 800 000 g/mol, une température de transition vitreuse de - 50 à 30°C, une concentration en pentades [rmrrm] correspondant à un maximum de 2,5 % de l'aire en pentades totale, une concentration en pentades [rrrrr] et [rrrrm] qui, à l'état combiné, correspond à une concentration en pentades qui est supérieure à la concentration de pentades [rmrrm], et est essentiellement soluble dans le toluène à une température de 20 à 80°C.

24. Mélange de polymères suivant la revendication 16, caractérisé en ce que l'additif comprend un agent d'adhésivité choisi dans le groupe consistant en des résines hydrocarbonées aliphatiques, des résines hydrocarbonées aliphatiques à modification aromatique, des résines de polycyclopentadiène hydrogénées, des résines de polycyclopentadiène, des gommes-résines, des esters de gommes-résines, des résines de bois, des esters de résines de bois, des résines du tallöl, des esters de résines du

tallöl, des polyterpènes, des polyterpènes à modification aromatique, des résines phénoliques terpéniques, des résines de polycyclopentadiène hydrogénées à modification aromatique, une résine aliphatique hydrogénée, des résines 5 aromatiques-aliphatiques hydrogénées, des terpènes hydrogénés, des terpènes modifiés, des acides résiniques hydrogénés et des esters de colophane hydrogénés.

25. Mélange de polymères suivant la revendication 16, caractérisé en ce que l'additif comprend 10 un agent de réticulation choisi dans le groupe consistant en des alcools, des multiols, des amines, des diamines et des triamines.

26. Mélange de polymères suivant la revendication 16, caractérisé en ce que l'additif comprend 15 une cire polaire, une cire non polaire, une cire de polypropylène, une cire de polyéthylène, une cire de Fischer-Tropsch, une cire de Fischer-Tropsch oxydée, une cire d'hydroxystéaramide, une cire fonctionnalisée, une cire amorphe, la cire de carnauba, une cire d'huile de 20 ricin, une cire microcristalline, la cire d'abeille, la cire de carnauba, la cire de ricin, la cire de spermaceti, une cire végétale, la cire de candelilla, la cire du Japon, la cire d'ouricury, la cire d'écorce de douglas, la cire de son de riz, la cire de jojoba, la cire de cirier, la cire 25 montan, la cire d'arachide, la cire d'ozokerite, la cire de cérésine, une cire de pétrole, la cire paraffinique, la cire de polyéthylène, une cire hydrocarbonée modifiée chimiquement, une cire d'amide substituée et/ou leurs associations et dérivés.

30 27. Mélange de polymères suivant la revendication 16, caractérisé en ce que l'additif comprend un adjuvant de cristallisation.

28. Mélange de polymères suivant la revendication 16, caractérisé en ce qu'il comprend 10 à 90 % en poids 35 d'additif, sur la base du poids du mélange de polymères.

29. Mélange de polymères suivant la revendication 16, caractérisé en ce que l'additif est une argile organique présente dans le mélange en une quantité de 0,1 à 50 % en poids sur la base totale du mélange, et
 5 l'argile organique est choisie dans le groupe consistant en la montmorillonite, la montmorillonite sodique, la montmorillonite calcique, la montmorillonite magnésique, la nontronite, la beidellite, la volkonskoïte, la laponite, l'hectorite, la saponite, la saucnite, la magadite, la
 10 kényaïte, la sobockite, la svindordite, le stevensite, la vermiculite, l'halloysite, des oxydes du type aluminate, l'hydrotalcite, l'illite, la rectorite, la tarsovite, la ledikite, le mica fluoré et une de leurs associations.

30. Mélange de polymères suivant la revendication 16, caractérisé en ce qu'il consiste en un mélange-maître, mélangé en masse fondu dans des conditions de fort cisaillement avec au moins un additif, pour produire un concentré contenant 10 à 90 % en poids du mélange de polymères.

20 31. Polyoléfine riche en structure syndiotactique amorphe qui a été fonctionnalisée avec un groupe fonctionnel, caractérisé en ce que, avant fonctionnalisation, la polyoléfine riche en structure syndiotactique amorphe comprend :

25 plus d'environ 50 % en poids d'alpha-oléfine en C₃ à C₄₀ ;

environ 50 % à moins d'environ 80 % de dyades r, sur la base du nombre total de dyades r et m présentes dans le polymère ;

30 une chaleur de fusion égale ou inférieure à 10 J/g suivant le mode opératoire décrit dans la norme ASTM E 794-85 ; et

une teneur en cendre égale ou inférieure à 1 % en poids.

35 32. Polymère suivant la revendication 31, caractérisé en ce qu'il comprend au moins environ 6,25 % de

pentades r à environ 31,6 % de pentades r, sur la base du nombre total de pentades r et m présentes dans le polymère.

33. Polymère suivant la revendication 31, caractérisé en ce qu'il comprend plus d'environ 50 % en 5 poids de propylène.

34. Polymère suivant la revendication 31, caractérisé en ce qu'il comprend en outre au moins 0,5 % en poids d'éthylène, sur la base du poids total du polymère.

35. Polymère suivant la revendication 31, 10 caractérisé en ce que la chaleur de fusion n'est pas détectable.

36. Polymère suivant la revendication 31, caractérisé en ce qu'il a une teneur en cendre égale ou inférieure à 0,1 % en poids.

37. Polymère suivant la revendication 31, caractérisé en ce qu'il a une vitesse d'écoulement en masse fondue égale ou supérieure à 0,2 g/10 min.

38. Polymère suivant la revendication 31, caractérisé en ce qu'une proportion d'environ au moins 95 % 20 en poids du polymère est soluble dans l'hexane, le cyclohexane, le xylène ou le toluène à 25°C, sur la base du poids total du polymère présent.

39. Polymère suivant la revendication 31, caractérisé en ce qu'il a une moyenne en poids du poids 25 moléculaire (M_w) d'environ 5000 à environ 5 000 000 g/mol.

40. Polymère suivant la revendication 31, caractérisé en ce qu'il a une moyenne en nombre du poids moléculaire (M_n) d'environ 5000 à environ 3 000 000 g/mol.

41. Polymère suivant la revendication 31, 30 caractérisé en ce qu'il a une moyenne z du poids moléculaire (M_z) d'environ 5000 à environ 10 000 000 g/mol.

42. Polymère suivant la revendication 31, caractérisé en ce qu'il n'a aucune température de cristallisation (T_c) discernable.

35 43. Polymère suivant la revendication 31, caractérisé en ce que le groupe fonctionnel comprend un

composé ayant une moyenne en poids du poids moléculaire égale ou inférieure à 1000 et une double liaison carbone-carbone, une triple liaison carbone-carbone et/ou un hétéroatome.

5 44. Polymère suivant la revendication 31, caractérisé en ce que le groupe fonctionnel comprend B, N, O, Si, P, F, Cl, Br, I, S, ou une de leurs associations.

10 45. Polymère suivant la revendication 31, caractérisé en ce que le groupe fonctionnel est un composé aromatique, un composé vinylique, un acide organique, un amide organique, une amine organique, un ester organique, un diester organique, un imide organique, un anhydride organique, un alcool organique, un halogénure d'acide organique, un peroxyde organique et/ou leurs sels.

15 46. Polymère suivant la revendication 31, caractérisé en ce que le groupe fonctionnel est l'anhydride maléique, l'anhydride citraconique, l'anhydride 2-méthylmaléique, l'anhydride 2-chloromaléique, l'anhydride 2,3-diméthylmaléique, l'anhydride bicyclo[2.2.1]-5-heptène-2,3-dicarboxylique, l'anhydride 4-méthyl-4-cyclohexène-1,2-dicarboxylique, l'acide acrylique, l'acide méthacrylique, l'acide maléique, l'acide fumrique, l'acide itaconique, l'acide citraconique, l'acide mésaconique, l'acide crotonique, l'anhydride d'acide bicyclo[2.2.2]oct-5-ène-2,3-dicarboxylique, l'anhydride d'acide 1,2,3,4,5,6-octahydronaphtalène-2,3-dicarboxylique, le 2-oxa-1,3-dicétospiro(4.4)none-7-ène, l'anhydride d'acide bicyclo-(2.2.1)hept-5-ène-2,3-dicarboxylique, l'acide maléopimarique, l'anhydride tétrahydrophthalique, l'anhydride d'acide norborn-5-ène-2,3-dicarboxylique, l'anhydride nadique, l'anhydride méthylnadique, l'anhydride himique, l'anhydride méthylhimique, l'anhydride d'acide x-méthyl-bicyclo(2.2.1)hept-5-ène-2,3-dicarboxylique, l'acrylate de méthyle, l'acrylate d'éthyle, l'acrylate de butyle, le méthacrylate de méthyle, le méthacrylate d'éthyle, le méthacrylate de butyle, le

vinyltrichlorosilane, le vinyltris-(bêta-méthoxyéthoxy)-silane, le vinyltriéthoxysilane, le vinyltriméthoxysilane, le gamma-méthacryloxypropyltriméthoxysilane, le monovinylsilane, le monoallylsilane, le chlorure de vinyle ou le chlorure de vinylidène.

5 47. Polymère suivant la revendication 31, caractérisé en ce que le groupe fonctionnel est présent dans la polyoléfine riche en structure syndiotactique amorphe fonctionnalisée en une proportion de 1 à 5 % en 10 poids, sur la base du poids total de la polyoléfine fonctionnalisée.

15 48. Polymère suivant la revendication 31, caractérisé en ce que la polyoléfine riche en structure syndiotactique amorphe fonctionnalisée est thermostable.

20 49. Polymère suivant la revendication 31, caractérisé en ce que la polyoléfine riche en structure syndiotactique amorphe fonctionnalisée est un polypropylène riche en structure syndiotactique amorphe greffé avec de l'anhydride maléique, et en ce que l'anhydride maléique est présent dans le polypropylène riche en structure syndiotactique amorphe fonctionnalisé en une concentration d'environ 0,005 à 10 % en poids d'anhydride maléique, sur la base du poids du polypropylène riche en structure syndiotactique amorphe fonctionnalisé.

25 50. Polymère suivant la revendication 49, caractérisé en ce que le polypropylène riche en structure syndiotactique amorphe fonctionnalisé comprend moins d'environ 1000 ppm de groupes acide libre, sur la base du poids total du polypropylène, et en ce que le polypropylène 30 riche en structure syndiotactique amorphe fonctionnalisé comprend moins d'environ 100 ppm de phosphite, sur la base du poids total du polypropylène.

51. Mélange de polymères, caractérisé en ce qu'il comprend :

une polyoléfine riche en structure syndiotactique amorphe fonctionnalisée qui a été fonctionnalisée avec un groupe fonctionnel ;

où, avant fonctionnalisation, la polyoléfine 5 riche en structure syndiotactique amorphe comprend :

plus d'environ 50 % en poids d'alpha-oléfines en C₃ à C₄₀, environ 50 % à moins d'environ 80 % de dyades r, sur la base du nombre total de dyades r et m présentes dans le polymère, une chaleur de fusion égale ou inférieure à 10 10 J/g et une teneur en cendre égale ou inférieure à 1 % en poids ; et

au moins un additif comprenant un polymère en C₂ à C₄₀, un copolymère en C₂ à C₄₀, un élastomère, un copolymère statistique, un copolymère résistant au choc, un 15 polymère fluxionnel, un agent d'adhésivité, un agent de réticulation, un antioxydant, un agent neutralisant, un agent de nucléation, une charge, un activateur d'adhérence, une huile, un plastifiant, une cire, un polymère d'ester, une composition rendue tenace avec du caoutchouc, un 20 polymère recyclé, un agent bloquant, un agent anti-bloquant, un pigment, un colorant, un adjuvant de traitement, un stabilisant UV, un lubrifiant, un adjuvant, un agent tensioactif, un mélange-maître coloré, un agent améliorant l'écoulement, un adjuvant de cristallisation, ou 25 une de leurs associations.

52. Polymère suivant la revendication 51, caractérisé en ce que la polyoléfine riche en structure syndiotactique amorphe fonctionnalisée est un polypropylène riche en structure syndiotactique amorphe greffé avec de 30 l'anhydride maléique, et en ce que l'anhydride maléique est présent dans le polypropylène riche en structure syndiotactique amorphe fonctionnalisé à une concentration d'environ 0,005 à 10 % en poids d'anhydride maléique, sur la base du poids du polypropylène riche en structure syndiotactique amorphe fonctionnalisé.

53. Mélange de polymères suivant la revendication 51, caractérisé en ce que l'additif est choisi dans le groupe consistant en un homopolypropylène, un propylène copolymérisé avec jusqu'à 50 % en poids d'éthylène ou d'une alpha-oléfine en C₄ à C₂₀, un polypropylène isotactique, un copolymère statistique de propylène et d'éthylène, un copolymère statistique de polypropylène et de butène et/ou d'hexène, un polybutène, un polymère éthylène-acétate de vinyle, un polyéthylène ayant une masse volumique de 0,915 à moins de 0,935 g/cm³, un polyéthylène linéaire, un polyéthylène ayant une masse volumique de 0,86 à moins de 0,90 g/cm³, un polyéthylène ayant une masse volumique de 0,90 à moins de 0,915 g/cm³, un polyéthylène ayant une masse volumique de 0,935 à moins de 0,945 g/cm³, un polyéthylène ayant une masse volumique de 0,945 à 0,98 g/cm³, un polymère éthylène-acétate de méthyle, un copolymère d'acide acrylique, un poly-(méthacrylate de méthyle), un poly-(chlorure de vinyle), un polybutène-1, un polybutène isotactique, une résine de ABS, un caoutchouc éthylène-propylène, un EPR vulcanisé, un EPDM, un élastomère de SBS, un polyamide, un polycarbonate, une résine de PET, un polyéthylène réticulé, un copolymère d'éthylène et d'alcool vinylique, un polystyrène, un poly-1-ester, un homopolymère de polyacrylonitrile, un copolymère de polyacrylonitrile, un polyamide thermoplastique, un polyacétal, un poly-(fluorure de vinylidine), un polyéthylèneglycol, un polyisobutylène et une de leurs associations.

54. Mélange de polymères suivant la revendication 51, caractérisé en ce que l'additif comprend un copolymère de propylène semicristallin ayant :

- A. une chaleur de fusion d'environ 0,5 J/g à environ 25 J/g,
- B. une cristallinité d'environ 0,25 % à environ 35 15 %,

C. un point de fusion large unique d'environ 25°C à environ 75°C,

D. une moyenne en poids du poids moléculaire de 10 000 à 5 000 000 g/cm³,

5 E. une DMP (Mw/Mn) de 1,5 à 40,0, et/ou

F. une viscosité Mooney ML (1 + 4) à 125°C inférieure à 100.

55. Mélange de polymères suivant la revendication 51, caractérisé en ce que l'additif comprend un copolymère statistique produit en copolymérisant du propylène dans un procédé en réacteur unique avec de l'éthylène, de telle sorte que le copolymère statistique comprenne environ 3 à environ 17 % en moles d'éthylène, et en ce que le copolymère statistique a une distribution de composition étroite, de telle sorte qu'une proportion de 75 % en poids du copolymère statistique soit isolée sous forme de deux ou plus de deux fractions solubles adjacentes, avec le reste du polymère dans les fractions immédiatement précédentes ou suivantes, de la manière déterminée par fractionnement thermique dans un hydrocarbure saturé.

56. Mélange de polymères suivant la revendication 51, caractérisé en ce que l'additif comprend un agent d'adhésivité choisi dans le groupe consistant en des résines hydrocarbonées aliphatiques, des résines hydrocarbonées aliphatiques à modification aromatique, des résines de polycyclopentadiène hydrogénées, des résines de polycyclopentadiène, des gommes-résines, des esters de gommes-résines, des résines de bois, des esters de résines de bois, des résines du tallöl, des esters de résines du tallöl, des polyterpènes, des polyterpènes à modification aromatique, des résines phénoliques terpéniques, des résines de polycyclopentadiène hydrogénées à modification aromatique, des résines aliphatiques hydrogénées, des résines aromatiques-aliphatiques hydrogénées, des terpènes hydrogénés, des terpènes modifiés, des acides résiniques hydrogénés et des esters de colophane hydrogénés.

57. Mélange de polymères suivant la revendication 51, caractérisé en ce qu'il comprend 10 à 90 % en poids d'additif, sur la base du poids du mélange de polymères.

5 58. Produit de contact d'une polyoléfine riche en structure syndiotactique amorphe, d'un groupe fonctionnel et d'un catalyseur de fonctionnalisation, caractérisé en ce que la polyoléfine riche en structure syndiotactique amorphe comprend :

10 plus d'environ 50 % en poids d'alpha-oléfines en C₃ à C₄₀,

environ 50 % à moins d'environ 80 % de dyades r, sur la base du nombre total de dyades r et m présentes dans le polymère ;

15 une chaleur de fusion égale ou inférieure à 10 J/g; et

une teneur en cendre égale ou inférieure à 1 % en poids.

20 59. Produit de contact suivant la revendication 58, caractérisé en ce que le catalyseur de fonctionnalisation est un peroxyde organique.

25 60. Produit de contact suivant la revendication 58, caractérisé en ce que le catalyseur de fonctionnalisation est choisi dans le groupe consistant en le peroxyde de benzoyle, le peroxyde de méthyléthylcétone, le peroxyde de cyclohexanone, le peroxyisopropylcarbonate de tertiobutyle, le perphthalate de di-tertiobutyle, le 2,5-diméthyl-2,5-di-(tertiobutylperoxy)-hexène, le 2,5-diméthyl-2,5-di-(tertiobutylperoxy)-hexène-3, le peroxyde 30 de di-tertiobutyle, l'hydroperoxyde de cumène, l'hydroperoxyde de tertiobutyle, le peroxyde de dilauryle, le peroxyde de dicumyle et une de leurs associations.

35 61. Produit de contact suivant la revendication 58, caractérisé en ce que le groupe fonctionnel comprend un composé ayant une moyenne en poids du poids moléculaire égale ou inférieure à 1000 et une double liaison carbone-

carbone, une triple liaison carbone-carbone et/ou un hétéroatome.

62. Produit de contact suivant la revendication 58, caractérisé en ce que le groupe fonctionnel comprend B, 5 N, O, Si, P, F, Cl, Br, I, S ou une de leurs associations.

63. Produit de contact suivant la revendication 58, caractérisé en ce que le groupe fonctionnel est un composé aromatique, un composé vinylique, un acide organique, un amide organique, une amine organique, un 10 ester organique, un diester organique, un imide organique, un anhydride organique, un alcool organique, un halogénure d'acide organique, un peroxyde organique et/ou leurs sels.

64. Produit de contact suivant la revendication 58, caractérisé en ce que le groupe fonctionnel est 15 l'anhydride maléique, l'anhydride citraconique, l'anhydride 2-méthylmaléique, l'anhydride 2-chloromaléique, l'anhydride 2,3-diméthylmaléique, l'anhydride bicyclo[2.2.1]-5-heptène-2,3-dicarboxylique, l'anhydride 4-méthyl-4-cyclohexène-1,2-dicarboxylique, l'acide acrylique, l'acide méthacrylique, 20 l'acide maléique, l'acide fumrique, l'acide itaconique, l'acide citraconique, l'acide mésaconique, l'acide crotonique, l'anhydride d'acide bicyclo[2.2.2]oct-5-ène-2,3-dicarboxylique, l'anhydride d'acide 1,2,3,4,5,6-octahydronaphtalène-2,3-dicarboxylique, le 2-oxa-1,3-dicéto-25 spiro(4.4)none-7-ène, l'anhydride d'acide bicyclo-(2.2.1)hept-5-ène-2,3-dicarboxylique, l'acide maléopimarique, l'anhydride tétrahydrophthalique, l'anhydride d'acide norborn-5-ène-2,3-dicarboxylique, l'anhydride nadique, l'anhydride méthynadique, l'anhydride 30 himique, l'anhydride méthylhimique, l'anhydride d'acide x-méthyl-bicyclo(2.2.1)hept-5-ène-2,3-dicarboxylique, l'acrylate de méthyle, l'acrylate d'éthyle, l'acrylate de butyle, le méthacrylate de méthyle, le méthacrylate d'éthyle, le méthacrylate de butyle, le 35 vinyltrichlorosilane, le vinyltris-(bêta-méthoxyéthoxy)-silane, le vinyltriéthoxysilane, le vinyltriméthoxysilane,

le gamma-méthacryloxypropyltriméthoxysilane, le monovinylsilane, le monoallylsilane, le chlorure de vinyle ou le chlorure de vinylidène.

65. Produit de contact suivant la revendication
5 58, caractérisé en ce que le groupe fonctionnel est présent dans le produit de contact en une proportion de 0,005 à 99 % en poids, sur la base du poids total du produit de contact.

66. Produit de contact suivant la revendication
10 58, caractérisé en ce que le groupe fonctionnel est présent dans le produit de contact en une proportion de 1 à 5 % en poids, sur la base du poids total du produit de contact.

67. Produit de contact suivant la revendication
58, caractérisé en ce qu'il est thermostable.

68. Produit de contact suivant la revendication
15 58, caractérisé en ce que la polyoléfine riche en structure syndiotactique amorphe fonctionnalisée est un polypropylène riche en structure syndiotactique amorphe, en ce que le groupe fonctionnel est l'anhydride maléique, et en ce que
20 l'anhydride maléique est présent dans le produit de contact à une concentration d'environ 0,005 à 10 % en poids d'anhydride maléique, sur la base du poids du produit de contact.

69. Produit de contact suivant la revendication
25 58, caractérisé en ce que la polyoléfine riche en structure syndiotactique amorphe est un polypropylène riche en structure syndiotactique amorphe, le groupe fonctionnel est l'anhydride maléique, et en ce que le produit de contact comprend moins d'environ 1000 millionièmes de groupes acide
30 libre, sur la base du poids total du produit de contact.

70. Produit de contact suivant la revendication
58, caractérisé en ce que la polyoléfine riche en structure syndiotactique amorphe est un polypropylène riche en structure syndiotactique amorphe, le groupe fonctionnel est l'anhydride maléique, et en ce que le produit de contact

comprend moins d'environ 100 ppm de phosphite, sur la base du poids total du produit de contact.

71. Polymère comprenant un polypropylène riche en structure syndiotactique amorphe fonctionnalisé avec de l'anhydride maléique, caractérisé en ce que le polypropylène fonctionnalisé comprend environ 50 % à moins d'environ 80 % de dyades r , sur la base du nombre total de dyades r et m présentes dans le polymère ;

une chaleur de fusion égale ou inférieure à 10 J/g ; et

une teneur en cendre égale ou inférieure à 1 % en poids.

72. Polymère suivant la revendication 71, caractérisé en ce qu'il comprend au moins environ 6,25 % de pentades r à environ 31,6 % de pentades r , sur la base du nombre total de pentades r et m présentes dans le polymère.

73. Polymère suivant la revendication 71, caractérisé en ce qu'il comprend en outre au moins environ 0,5 % en poids d'éthylène, sur la base du poids total du polymère.

74. Polymère suivant la revendication 71, caractérisé en ce que la chaleur de fusion n'est pas détectable.

75. Polymère suivant la revendication 71, caractérisé en ce qu'il a une teneur en cendre égale ou inférieure à 0,1 % en poids.

76. Polymère suivant la revendication 71, caractérisé en ce qu'il a une vitesse d'écoulement en masse fondué égale ou supérieure à 0,2 g/10 min.

77. Polymère suivant la revendication 71, caractérisé en ce qu'une proportion d'au moins environ 99 % en poids du polymère est soluble dans l'hexane, le cyclohexane, le xylène ou le toluène à 25°C, sur la base du poids total du polymère présent.

78. Polymère suivant la revendication 71, caractérisé en ce qu'il a une moyenne en poids du poids moléculaire (M_w) d'environ 5000 à environ 5 000 000 g/mol.

5 79. Polymère suivant la revendication 71, caractérisé en ce qu'il a une moyenne en nombre du poids moléculaire (M_n) d'environ 5000 à environ 3 000 000 g/mol.

80. Polymère suivant la revendication 71, caractérisé en ce qu'il a une moyenne z du poids moléculaire (M_z) d'environ 5000 à environ 10 000 000 g/mol.

10 81. Polymère suivant la revendication 71, caractérisé en ce qu'il n'a aucune température de cristallisation (T_c) discernable.

15 82. Polymère suivant la revendication 71, caractérisé en ce que l'anhydride maléique est présent dans le polymère en une proportion de 0,005 à 10 % en poids, sur la base du poids total du polymère.

83. Polymère suivant la revendication 71, caractérisé en ce que le polymère est thermostable.

84. Mélange de polymères caractérisé en ce qu'il comprend un polypropylène riche en structure syndiotactique amorphe fonctionnalisé avec de l'anhydride maléique, et au moins un additif, caractérisé en ce que le polypropylène fonctionnalisé comprend environ 50 % à moins d'environ 80 % de dyades r , sur la base du nombre total de dyades r et m présentes dans le polymère ;

une chaleur de fusion égale ou inférieure à 10 J/g ; et

une teneur en cendre égale ou inférieure à 1 % en poids, et en ce que l'additif est choisi dans le groupe consistant en un polymère en C_2 à C_{40} , un élastomère, un copolymère statistique, un copolymère résistant au choc, un polymère fluxionnel, un agent d'adhésivité, un agent de réticulation, un antioxydant, un agent neutralisant, un agent de nucléation, une charge, un activateur d'adhérence, une huile, un plastifiant, une cire, un polymère d'ester, un agent bloquant, un agent anti-bloquant, un pigment, un

colorant, un adjuvant de traitement, un stabilisant UV, un lubrifiant, un adjuvant, un agent tensioactif, un mélange-maître coloré, un agent améliorant l'écoulement, un adjuvant de cristallisation, et une de leurs associations.

5 85. Mélange de polymères suivant la revendication 84, caractérisé en ce qu'il comprend 10 à 90 % en poids d'additif, sur la base du poids du mélange de polymères.

10 86. Composition d'adhésif, comprenant une polyoléfine riche en structure syndiotactique amorphe, une polyoléfine riche en structure syndiotactique amorphe qui a été fonctionnalisée avec un groupe fonctionnel, ou une de leurs associations, caractérisé en ce que la polyoléfine riche en structure syndiotactique amorphe comprend :

15 plus d'environ 50 % en poids d'alpha-oléfines en C₃ à C₄₀ ;

environ 50 % à moins d'environ 80 % de dyades r, sur la base du nombre total de dyades r et m présentes dans le polymère ;

20 une chaleur de fusion égale ou inférieure à 10 J/g ; et

une teneur en cendre égale ou inférieure à 1 % en poids,

et en ce que le groupe fonctionnel, lorsqu'il est présent, comprend un composé ayant une moyenne en poids du poids moléculaire égale ou inférieure à 1000 et une double liaison carbone-carbone, une triple liaison carbone-carbone et/ou un hétéroatome ;

30 la composition d'adhésif ayant une résistance à l'arrachement au polypropylène isotactique supérieure à environ 625,1 g/cm et une résistance à l'arrachement à un film de polyester supérieure à environ 89,3 g/cm.

35 87. Composition d'adhésif suivant la revendication 86, caractérisée en ce qu'elle comprend en outre au moins un additif choisi dans le groupe consistant en un polymère en C₂ à C₄₀, un copolymère en C₂ à C₄₀, un

élastomère, un copolymère statistique, un copolymère résistant au choc, un polymère fluxionnel, un agent d'adhésivité, un agent de réticulation, un antioxydant, un agent neutralisant, un agent de nucléation, une charge, un activateur d'adhérence, une huile, un plastifiant, une cire, un polymère d'ester, une composition rendue tenace avec du caoutchouc, un polymère recyclé, un agent bloquant, un agent anti-bloquant, un pigment, un colorant, un adjuvant de traitement, un stabilisant UV, un lubrifiant, un adjuvant, un agent tensioactif, un mélange-maître coloré, un agent améliorant l'écoulement, un adjuvant de cristallisation, et une de leurs associations.

88. Composition d'adhésif suivant la revendication 86, caractérisée en ce qu'une proportion d'au moins environ 95 % en poids de l'adhésif est soluble dans l'hexane, le cyclohexane, le xylène ou le toluène à 25°C, sur la base du poids total de l'adhésif présent.

89. Composition d'adhésif suivant la revendication 86, caractérisée en ce que la polyoléfine comprend plus d'environ 60 % en poids de propylène.

90. Composition d'adhésif suivant la revendication 86, caractérisée en ce que la polyoléfine comprend au moins 0,5 % en poids d'éthylène, sur la base du poids total de la polyoléfine.

91. Composition d'adhésif suivant la revendication 86, caractérisée en ce qu'une chaleur de fusion de la polyoléfine n'est pas détectable.

92. Composition d'adhésif suivant la revendication 86, caractérisée en ce que la polyoléfine a une teneur en cendre égale ou inférieure à 0,1 % en poids.

93. Composition d'adhésif suivant la revendication 86, caractérisé en ce qu'elle comprend en outre un ou plusieurs agents d'adhésivité choisis dans le groupe consistant en des résines hydrocarbonées aliphatiques, des résines hydrocarbonées aliphatiques à modification aromatique, des résines de polycyclopentadiène

hydrogénées, des résines de polycyclopentadiène, des gommes-résines, des esters de gommes-résines, des résines de bois, des esters de résines de bois, des résines du tallöl, des esters de résines du tallöl, du polyterpène, 5 des polyterpènes à modification aromatique, des résines phénoliques terpéniques, des résines de polycyclopentadiène hydrogénées à modification aromatique, des résines aliphatiques hydrogénées, des résines aromatiques-aliphatiques hydrogénées, des terpènes hydrogénés, des 10 terpènes modifiés, des acides résiniques hydrogénés et des esters de colophane hydrogénés, leurs dérivés et leurs associations.

94. Composition d'adhésif suivant la revendication 86, caractérisée en ce que l'adhésif comprend 15 en outre une ou plusieurs cires choisies dans le groupe consistant en des cires polaires, des cires non polaires, des cires de Fischer-Tropsch, des cires de Fischer-Tropsch oxydées, des cires d'hydroxystéaramide, des cires fonctionnalisées, des cires de polypropylène, des cires de 20 polyéthylène, des cires modificatrices et leurs associations.

95. Composition d'adhésif suivant la revendication 86, caractérisée en ce que l'adhésif comprend en outre un ou plusieurs additifs choisis dans le groupe 25 consistant en des plastifiants, des huiles, des stabilisants, des antioxydants, des pigments, des matières tinctoriales, des additifs polymères, des agents antimousse, des conservateurs, des agents épaississants, des modificateurs de rhéologie, des agents hydratants, des 30 charges et l'eau.

96. Composition d'adhésif suivant la revendication 86, caractérisée en ce qu'elle a un temps de prise égal ou inférieur à 30 secondes.

97. Bien de consommation, article manufacturé, 35 adhésif d'emballage, emballage, article jetable, film, adhésif sensible à la pression, article stratifié, produit

en fibre, adhésif thermofusible, tapis, ruban, bardeau, élément de couverture de toiture, article réfléchissant, article pour le travail du bois, article de consommation, étiquette, article pour reliure, composition de marquage routier, composition d'agent d'étanchéité, composition de pavage, bâtonnet de colle, article pour l'emballage de conduits, article comprenant un panneau transparent, ou une de leurs association, caractérisé en ce qu'il comprend la composition d'adhésif de la revendication 1.

10 98. Polyoléfine riche en structure syndiotactique amorphe qui a été fonctionnalisée avec un groupe fonctionnel, caractérisée en ce que

 la polyoléfine riche en structure syndiotactique amorphe fonctionnalisée comprend :

15 plus d'environ 50 % en poids d'alpha-oléfines en C₃ à C₄₀ ;

 environ 50 % à moins d'environ 80 % de dyades r, sur la base du nombre total de dyades r et m présentes dans le polymère ; et

20 une chaleur de fusion égale ou inférieure à 10 J/g.

99. Procédé pour la préparation d'une matière polymère, caractérisé en ce qu'il comprend les étapes consistant :

25 à mélanger en masse fondu, une polyoléfine riche en structure syndiotactique amorphe et au moins un additif dans des conditions de fort cisaillement pour produire un concentré contenant 10 à 90 % en poids de la polyoléfine, et

30 à mélanger ensuite le concentré avec au moins une matière supplémentaire pour préparer un produit final, où la polyoléfine riche en structure syndiotactique amorphe comprend :

 plus d'environ 50 % en poids d'alpha-oléfines en C₃ à C₄₀ ;

environ 50 % à moins d'environ 80 % de dyades r, sur la base du nombre total de dyades r et m présentes dans le polymère ;

une chaleur de fusion égale ou inférieure à
5 10 J/g ; et

une teneur en cendre égale ou inférieure à 1 % en poids.

100. Procédé suivant la revendication 99, caractérisé en ce que la polyoléfine riche en structure syndiotactique amorphe a été fonctionnalisée avec un groupe fonctionnel, le groupe fonctionnel comprenant un composé ayant une moyenne en poids du poids moléculaire égale ou inférieure à 1000 et une double liaison carbone-carbone, une triple liaison carbone-carbone et/ou un hétéroatome.

101. Procédé suivant la revendication 100, caractérisé en ce que la polyoléfine riche en structure syndiotactique amorphe fonctionnalisée est un polypropylène riche en structure syndiotactique amorphe fonctionnalisé avec de l'anhydride maléique.

102. Procédé suivant la revendication 101, caractérisé en ce que la polyoléfine riche en structure syndiotactique amorphe est fonctionnalisée simultanément avec la formation du concentré.

103. Procédé pour la production d'une polyoléfine riche en structure syndiotactique amorphe fonctionnalisée, caractérisé en ce qu'il comprend les étapes consistant en :

A. à amener un monomère oléfinique, un catalyseur à base de métallocène et un activateur à un réacteur dans un solvant aliphatique ;

B. à soumettre à une polymérisation en solution catalytique ledit monomère oléfinique dans ledit réacteur pour produire une polyoléfine riche en structure syndiotactique amorphe ;

C. à entraîner le monomère pour éliminer le monomère oléfinique n'ayant pas réagi.

D. à effectuer une fonctionnalisation à base de solvant, comprenant l'association de ladite polyoléfine riche en structure syndiotactique amorphe avec un groupe fonctionnel et avec un initiateur radicalaire dans ledit solvant aliphatique, à une température et pendant une période de temps suffisantes pour produire ladite polyoléfine riche en structure syndiotactique amorphe fonctionnalisée ; et facultativement

E. à éliminer ledit solvant aliphatique,
10 où la polyoléfine riche en structure syndiotactique amorphe comprend plus d'environ 50 % en poids d'alpha-oléfines en C₃ à C₄₀ ;

environ 50 % à moins d'environ 80 % de dyades r, sur la base du nombre total de dyades r et m présentes dans
15 la polyoléfine ;

une chaleur de fusion égale ou inférieure à 10 J/g, et

une teneur en cendre égale ou inférieure à 1 % en poids.

20 104. Procédé suivant la revendication 103, caractérisé en ce que la polyoléfine riche en structure syndiotactique amorphe fonctionnalisée est un polypropylène riche en structure syndiotactique amorphe fonctionnalisé avec de l'anhydride maléique.

25 105. Procédé suivant la revendication 103, caractérisé en ce qu'il comprend en outre l'addition d'une argile organique après ladite étape D de fonctionnalisation à base de solvant.

30 106. Procédé pour la production d'une polyoléfine riche en structure syndiotactique amorphe fonctionnalisée, caractérisé en ce qu'il comprend les étapes consistant :

A. à amener une masse fondue comprenant une polyoléfine riche en structure syndiotactique amorphe, un groupe fonctionnel et un initiateur radicalaire à un dispositif de mélange ;

B. à mettre en contact ladite masse fondu dans ledit dispositif de mélange à une température et pendant une période de temps suffisantes pour produire ladite polyoléfine riche en structure syndiotactique amorphe fonctionnalisée, où la polyoléfine riche en structure syndiotactique amorphe comprend plus d'environ 50 % en poids d'alpha-oléfines en C₃ à C₄₀ ;

environ 50 % à moins d'environ 80 % de dyades r, sur la base du nombre total de dyades r et m présentes dans la polyoléfine ;

une chaleur de fusion égale ou inférieure à 10 J/g, et

une teneur en cendre égale ou inférieure à 1 % en poids.

107. Procédé suivant la revendication 106, caractérisé en ce que la polyoléfine riche en structure syndiotactique amorphe fonctionnalisée est un polypropylène riche en structure syndiotactique amorphe fonctionnalisé avec de l'anhydride maléique.

108. Procédé suivant la revendication 106, caractérisé en ce qu'il comprend en outre l'addition d'une argile organique après ladite étape B de mise en contact.